



IFW

**PATENT APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of

Docket No: Q80432

Kunihiko KODAMA

Appln. No.: 10/798,360

Group Art Unit: 1752

Confirmation No.: 5628

Examiner: not yet assigned

Filed: March 12, 2004

For: PHOTSENSITIVE COMPOSITION

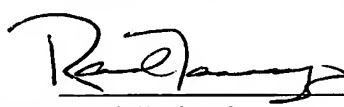
**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

  
for Mark Boland  
REG. NO. 47,125  
Registration No. 32,197

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

**23373**

CUSTOMER NUMBER

**Enclosures: Japan 2003-070105**

Date: **JUN 16 2004**

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月 1 4 日  
Date of Application:

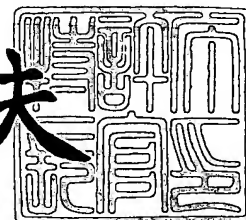
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 7 0 1 0 5  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 0 7 0 1 0 5 ]

出      願      人                      富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    4 月 2 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P043933

【提出日】 平成15年 3月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/038  
G03F 7/039

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 児玉 邦彦

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感光性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物（A 成分）、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂（B 成分）、性能調整剤（C 成分）及び溶剤（D 成分）を含有する感光性組成物であって、A 成分、B 成分、C 成分及び D 成分の含有量、a、b、c 及び d（質量部）が、式（1）及び（2）を満たすことを特徴とする感光性組成物。ただし、c は 0 であってもよい。

$$(a+b+c)/(a+b+c+d)=0.03\sim0.10 \quad (1)$$

$$[(A \text{ 成分の分子中の芳香環数}+1)\times a]/(a+b+c) \\ =0.05\sim0.80 \quad (2)$$

【請求項 2】 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物（A 成分）、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂（B 成分）、性能調整剤（C 成分）及び溶剤（D 成分）を含有する感光性組成物であって、A 成分、B 成分、C 成分及び D 成分の含有量、a、b、c 及び d（質量部）が、式（1）及び（3）を満たすことを特徴とする感光性組成物。ただし、c は 0 であってもよい。

$$(a+b+c)/(a+b+c+d)=0.03\sim0.10 \quad (1)$$

$$a/(a+b+c)=0.03\sim0.20 \quad (3)$$

【請求項 3】 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物（A 成分）、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂（B 成分）、性能調整剤（C 成分）及び溶剤（D 成分）を含有する感光性組成物であって、A 成分、B 成分、C 成分及び D 成分の含有量、a、b、c 及び d（質量部）が、式（1）～（3）を満たすことを特徴とする感光性組成物。ただし、c は 0 であってもよい。

$$(a+b+c)/(a+b+c+d)=0.03\sim0.10 \quad (1)$$

$$[(A \text{ 成分の分子中の芳香環数}+1)\times a]/(a+b+c) \quad (2)$$

$$a/(a+b+c)=0.03\sim0.20 \quad (3)$$

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトファブ리케이션工程等に使用される感光性組成物に関するものである。

**【0002】****【従来の技術】**

活性光線又は熱の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料として、活性光線の照射により酸を発生する酸発生剤を含有する化学増幅レジスト組成物がある。

**【0003】**

特許文献1（特開2002-116546号）にオキソアルキルスルホニウム塩とトリアリールスルホニウム塩またはジフェニルヨードニウム塩の混合酸発生剤を含有する組成物が、特許文献2（特開2001-187780号）、特許文献3（EP1113334A）にオキソアルキル基を有するスルホニウム塩が、特許文献4（特開平10-133371号）、特許文献5（特開平10-73919号）に2-オキソ環状アルキル基を有するスルホニウム塩が記載されている。

特許文献6（特開2001-294570号）に環構造を有するフェナシルスルホニウム塩を含有するレジスト組成物が記載されている。また特許文献7（特開2000-292917号）にトリアリールスルホニウム塩とフェナシルスルホニウム塩の混合物を用いたレジスト組成物が記載されている。

**【0004】**

特許文献8（日本特許第3281612号）は、酸発生剤として、陽イオン及び陰イオンの両方にハロゲン原子を有するオニウム塩を含有する化学増幅型レジストが記載されている。

**【0005】**

以上のような遠紫外線露光用フォトレジストに用いられる、酸分解性基を含有

する樹脂は、分子内に同時に脂肪族の環状炭化水素基を含有することが一般的である。上記の技術では未だ不十分な点が多く、種々の改善が望まれている。

例えば、口径が大きいウエハーを使用する場合、露光後のホットプレートなどによる加熱（PEB）における温度のばらつきが、得られるパターンに影響を及ぼすことがわかってきており、良好なプロファイルとともに、このようなPEB依存性を改善することが望まれている。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特開2002-116546号公報

##### 【特許文献2】

特開2001-187780号公報

##### 【特許文献3】

欧州特許出願公開第111333号明細書

##### 【特許文献4】

特開平10-133371号公報

##### 【特許文献5】

特開平10-73919号公報

##### 【特許文献6】

特開2001-294570号公報

##### 【特許文献7】

特開2000-292917号公報

##### 【特許文献8】

特許第3281612号公報

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、良好なプロファイルを示し、露光後加熱（PEB）依存性が小さい感光性組成物を提供することにある。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、下記の構成であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

### 【0009】

(1) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物 (A成分)、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂 (B成分)、性能調整剤 (C成分) 及び溶剤 (D成分) を含有する感光性組成物であって、A成分、B成分、C成分及びD成分の含有量、a、b、c 及び d (質量部) が、式 (1) 及び (2) を満たすことを特徴とする感光性組成物。ただし、c は 0 であってもよい。

### 【0010】

$$(a+b+c)/(a+b+c+d)=0.03\sim0.10 \quad (1)$$

$$[(A成分の分子中の芳香環数+1)\times a]/(a+b+c) \\ =0.05\sim0.80 \quad (2)$$

### 【0011】

(2) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物 (A成分)、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂 (B成分)、性能調整剤 (C成分) 及び溶剤 (D成分) を含有する感光性組成物であって、A成分、B成分、C成分及びD成分の含有量、a、b、c 及び d (質量部) が、式 (1) 及び (3) を満たすことを特徴とする感光性組成物。ただし、c は 0 であってもよい。

$$(a+b+c)/(a+b+c+d)=0.03\sim0.10 \quad (1)$$

$$a/(a+b+c)=0.03\sim0.20 \quad (3)$$

### 【0012】

(3) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物 (A成分)、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂 (B成分)、性能調整剤 (C成分) 及び溶剤 (D成分) を含有する感光性組成物であって、A成分、B成分、C成分及びD成分の含有量、a、b、c 及び d (質量部) が、式 (1) ~ (3) を満たすことを特徴とする感光性組成物。ただし、c は 0 であってもよい。

$$(a+b+c)/(a+b+c+d)=0.03\sim0.10 \quad (1)$$



$$[(A \text{ 成分の分子中の芳香環数} + 1) \times a] / (a + b + c) \quad (2)$$

$$a / (a + b + c) = 0.03 \sim 0.20 \quad (3)$$

**【0013】**

以下、更に、本発明の好ましい実施の態様を挙げる。

(4) B成分が、単環または多環の脂環式炭化水素基を含有する樹脂であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の感光性組成物。

(5) B成分が、ラクトン基を含有する樹脂であることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の感光性組成物。

(6) B成分が、一つ又は二つの水酸基を有するアダマンタン構造を含有する樹脂であることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載の感光性組成物。

(7) B成分が、フッ素原子を含有する樹脂であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の感光性組成物。

(8) B成分が、フェノール性水酸基を含有する樹脂であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の感光性組成物。

(9) B成分が、シリコン原子を含有する樹脂であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の感光性組成物。

**【0014】**

(10) C成分が、塩基性化合物であることを特徴とする上記(1)～(9)のいずれかに記載の感光性組成物。

(11) A成分が、スルホニウム塩であることを特徴とする上記(1)～(10)のいずれかに記載の感光性組成物。

**【0015】**

(12) D成分が、エステル基を有する溶剤であることを特徴とする上記(1)～(11)のいずれかに記載の感光性組成物。

(13) D成分が、水酸基及び／またはカルボニル基を有する溶剤であることを特徴とする上記(1)～(11)のいずれかに記載の感光性組成物。

(14) D成分が、エステル基を有する溶剤と水酸基及び／またはカルボニル基を有する溶剤であることを特徴とする上記(1)～(11)のいずれかに記載の

感光性組成物。

【0016】

【発明の実施の形態】

〔1〕本発明の感光性組成物においては、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物（A成分）の含有量：a質量部、  
酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂（B成分）の含有量：b質量部、  
性能調整剤（C成分）の含有量：c質量部、及び、  
溶剤（D成分）の含有量：d質量部の関係が、以下の式（1）を満足し、式（2）及び（3）の少なくともいずれかを満足するものである。

$$(a+b+c)/(a+b+c+d)=0.03\sim0.10 \quad (1)$$

$$[(A成分の分子中の芳香環数+1)\times a]/(a+b+c) \\ =0.05\sim0.80 \quad (2)$$

$$a/(a+b+c)=0.03\sim0.20 \quad (3)$$

尚、cは0であってもよい。すなわち、本発明の感光性組成物はC成分である性能調整剤を含有しなくてもよい。

【0017】

本発明により、上記式を満足することにより、優れたプロファイルとともに、PEB依存性が小さくなることが見出された。

【0018】

式（1）について、下限値は、好ましくは0.04、より好ましくは0.05、更に好ましくは0.06である。

上限値は、好ましくは0.09、より好ましくは0.08、更に好ましくは0.07である。

好ましい範囲は、0.04～0.09、より好ましくは0.05～0.08、更に好ましくは0.05～0.07である。

【0019】

式（2）におけるA成分の分子中での芳香環数とは、二重結合が共役している

多環は1個と見なすものである。即ち、ナフタレン環の芳香環数は1である。

また、ここで芳香環数は、一分子中におけるものであり、例えば、カチオン及びアニオンからなるイオン性化合物の場合、両者における芳香環の総数である。

また、A成分が複数存在するときは、各々のA成分について式(2)の計算を行い得られた値の総和とする。

式(2)について、下限値は、好ましくは0.07、より好ましくは0.10、更に好ましくは0.15である。

上限値は、好ましくは0.60、より好ましくは0.40、更に好ましくは0.30である。

好ましい範囲は、0.07～0.60、より好ましくは0.10～0.40、更に好ましくは0.15～0.30である。

#### 【0020】

式(3)について、下限値は、好ましくは0.04、より好ましくは0.05、更に好ましくは0.06である。

上限値は、好ましくは0.15、より好ましくは0.13、更に好ましくは0.12である。

好ましい範囲は、0.05～0.15、より好ましくは0.06～0.13、更に好ましくは0.07～0.12である。

#### 【0021】

尚、本発明において感光性組成物を使用する際、感光性組成物を基板上に塗布、乾燥後の膜厚としては、好ましくは50～300nmで使用することが好ましく、より好ましくは80～250nm、更に好ましくは100～220nm、最も好ましくは140～200nmである。

塗布、乾燥時の乾燥温度としては90～150℃が好ましく、更に好ましくは100～130℃である。

感光性組成物を構成する各成分の添加量が、上記の関係を満足することにより、薄い膜厚の領域においても、十分な性能を発揮することができる。

以下、各成分について具体的に説明する。

#### 【0022】

〔2〕 活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物（A成分）

本発明において使用する活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物（光酸発生剤）としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外光、具体的には、KrF、ArF、F<sub>2</sub>エキシマレーザー、X線、電子ビーム等の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

#### 【0023】

たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、o-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

#### 【0024】

また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

#### 【0025】

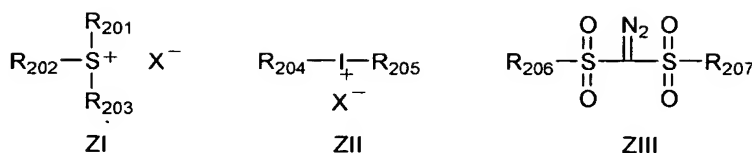
さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

#### 【0026】

活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で好ましい化合物として、下記一般式（Z I）、（Z I I）、（Z I I I）で表される化合物を挙げることができる。

#### 【0027】

## 【化1】



## 【0028】

上記一般式（Z I）において、R<sub>201</sub>、R<sub>202</sub>及びR<sub>203</sub>は、各々独立に有機基を表す。

X<sup>-</sup>は、非求核性アニオンを表し、一般式（I）に於けるX<sup>-</sup>の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

## 【0029】

R<sub>201</sub>、R<sub>202</sub>及びR<sub>203</sub>としての有機基の炭素数は、一般的に1～30、好ましくは1～20である。

また、R<sub>201</sub>～R<sub>203</sub>のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。

R<sub>201</sub>～R<sub>203</sub>の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げることができる。

R<sub>201</sub>、R<sub>202</sub>及びR<sub>203</sub>としての有機基の具体例としては、後述する化合物（Z 1-1）、（Z 1-2）、（Z 1-3）における対応する基を挙げるができる。

## 【0030】

尚、一般式（Z I）で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式（Z I）で表される化合物のR<sub>201</sub>～R<sub>203</sub>の少なくともひとつが、一般式（Z I）で表されるもうひとつの化合物のR<sub>201</sub>～R<sub>203</sub>の少なくともひとつと結合した構造を有する化合物であってもよい。

## 【0031】

更に好ましい（Z I）成分として、以下に説明する化合物（Z 1-1）、（Z 1-2）、及び（Z 1-3）を挙げるができる。

## 【0032】

化合物 (Z 1-1) は、上記一般式 (Z I) の R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>の少なくとも1つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

アリールスルホニウム化合物は、R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>の全てがアリール基でもよいし、R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>の一部がアリール基で、残りがアルキル基でもよい。

アリールスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールアルキルスルホニウム化合物、アリールジアルキルスルホニウム化合物を挙げることができる。

アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリールスルホニウム化合物が2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なっているもよい。

アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているアルキル基は、炭素数1~15の直鎖、分岐又は環状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>のアリール基、アルキル基は、アルキル基 (例えば炭素数1~15)、アリール基 (例えば炭素数6-から14)、アルコキシ基 (例えば炭素数1~15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基としては炭素数1~12の直鎖、分岐又は環状アルキル基、炭素数1~12の直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基であり、最も好ましくは炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基である。置換基は、3つのR<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>のうちのいずれか1つに置換していてもよいし、3つ全てに置換していてもよい。また、R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>がアリール基の場合に、置換基はアリール基のp-位に置換していることが好ましい。

## 【0033】

次に、化合物 (Z 1-2) について説明する。

化合物 (Z 1-2) は、式 (Z I) におけるR<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>が、各々独立に、芳

香環を含有しない有機基を表す場合の化合物である。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含有する芳香族環も包含するものである。

R<sub>201</sub>～R<sub>203</sub>としての芳香環を含有しない有機基は、一般的に炭素数 1～30、好ましくは炭素数 1～20 である。

R<sub>201</sub>～R<sub>203</sub>は、各々独立に、好ましくはアルキル基、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、アリル基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖、分岐、環状 2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、最も好ましくは直鎖、分岐 2-オキソアルキル基である。

#### 【0034】

R<sub>201</sub>～R<sub>203</sub>としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数 1～10 の直鎖又は分岐アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)、炭素数 3～10 の環状アルキル基(シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基)を挙げることができる。

R<sub>201</sub>～R<sub>203</sub>としての 2-オキソアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、上記のアルキル基の 2 位に  $>C=O$  を有する基を挙げることができる。

R<sub>201</sub>～R<sub>203</sub>としてのアルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数 1～5 のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)を挙げることができる。

R<sub>201</sub>～R<sub>203</sub>は、ハロゲン原子、アルコキシ基(例えば炭素数 1～5)、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

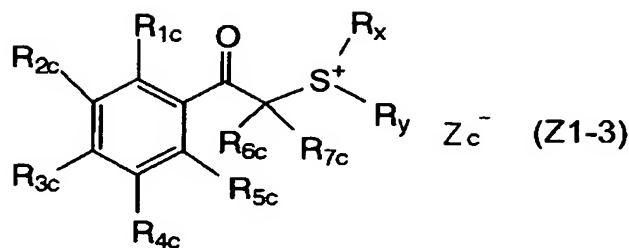
R<sub>201</sub>～R<sub>203</sub>のうち 2 つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。R<sub>201</sub>～R<sub>203</sub>の内の 2 つが結合して形成する基としては、アルキレン基(例えば、ブチレン基、ペンチレン基)を挙げることができる。

#### 【0035】

化合物(Z1-3)とは、以下の一般式(Z1-3)で表される化合物であり、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物である。

【0036】

【化2】



【0037】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。

$R_{6c}$ 及び $R_{7c}$ は、水素原子又はアルキル基を表す。

$R_x$ 及び $R_y$ は、各々独立に、アルキル基、2-オキソアルキル基、アルコシカルボニルメチル基、アリル基、又はビニル基を表す。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、及び $R_x$ と $R_y$ は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。

$Z_c^-$ は、非求核性アニオンを表し、一般式(I)に於ける $X^-$ の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

【0038】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1～20個のアルキル基、好ましくは炭素数1～12個の直鎖及び分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基）、炭素数3～8個の環状アルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）を挙げることができる。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1～10のアルコキシ基、好ましくは、炭素数1～5の直鎖及び分岐アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基）、炭素数3～8の環状アルコキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基



) を挙げることができる。

好ましくは  $R_{1c} \sim R_{5c}$  のうちいずれかが直鎖、分岐、環状アルキル基、又は直鎖、分岐、環状アルコキシ基であり、更に好ましくは  $R_{1c}$  から  $R_{5c}$  の炭素数の和が 2 ~ 15 である。これにより、より溶剤溶解性が向上し、保存時にパーティクルの発生が抑制される。

#### 【0039】

$R_x$  及び  $R_y$  としてのアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{5c}$  としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。

2-オキソアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{5c}$  としてのアルキル基の 2 位に  $>C=O$  を有する基を挙げることができる。

アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$  としてのアルコキシ基と同様のものを挙げることができる。

$R_x$  及び  $R_y$  が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げるすることができる。

#### 【0040】

$R_x$ 、 $R_y$  は、好ましくは炭素数 4 個以上のアルキル基であり、より好ましくは 6 個以上、更に好ましくは 8 個以上のアルキル基である。

#### 【0041】

一般式 (Z I I)、(Z I I I) 中、 $R_{204} \sim R_{207}$  は、各々独立に、置換基を有しててもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

$R_{204} \sim R_{207}$  のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。

$R_{204} \sim R_{207}$  としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)、炭素数 3 ~ 10 の環状アルキル基 (シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基) を挙げるができる。

$R_{204} \sim R_{207}$  が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基 (例えば炭素数 1 ~ 15)、アリール基 (例えば炭素数 6 ~ 15)、アルコキシ基 (例

えば炭素数 1 ～ 15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

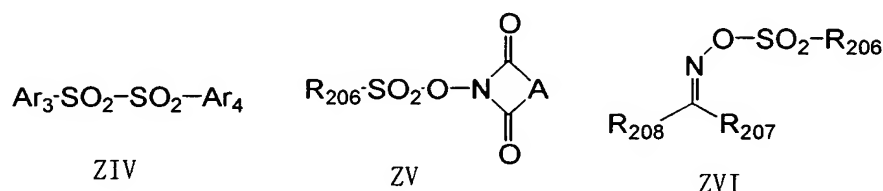
X<sup>-</sup>は、非求核性アニオンを表し、一般式 (I) に於ける X<sup>-</sup>の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

#### 【0042】

活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で好ましい化合物として、更に、下記一般式 (ZIV)、(ZV)、(ZVI) で表される化合物を挙げることができる。

#### 【0043】

##### 【化3】



#### 【0044】

一般式 (ZIV) ～ (ZVI) 中、Ar<sub>3</sub>及びAr<sub>4</sub>は、各々独立に、置換若しくは未置換のアリール基を表す。

R<sub>206</sub>、R<sub>207</sub>及びR<sub>208</sub>は、置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のアリール基を表す。

Aは、置換若しくは未置換のアルキレン基、置換若しくは未置換のアルケニレン基又は置換若しくは未置換のアリーレン基を表す。

#### 【0045】

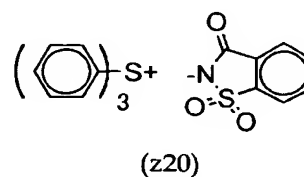
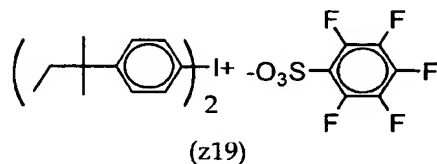
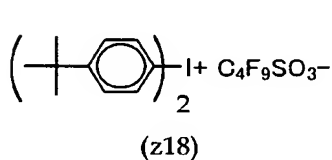
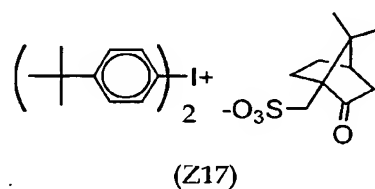
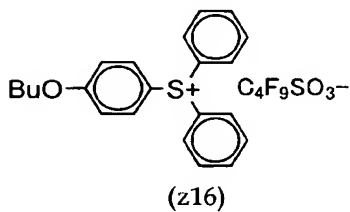
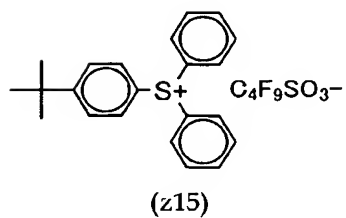
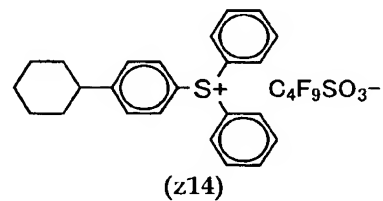
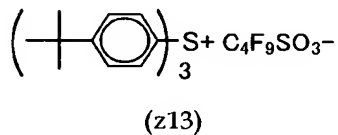
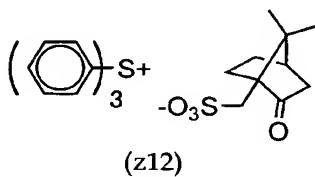
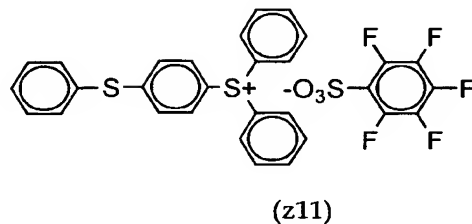
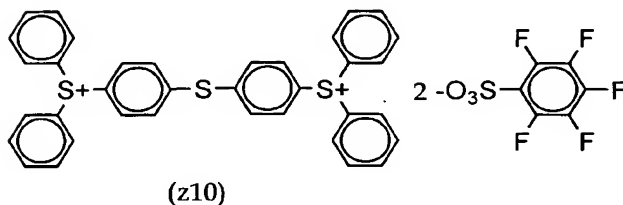
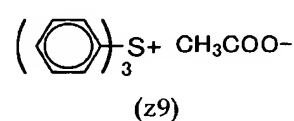
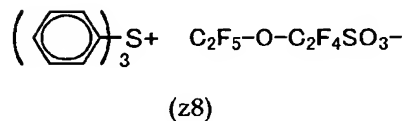
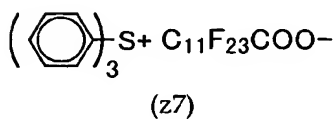
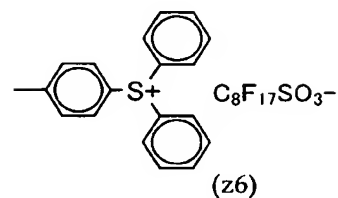
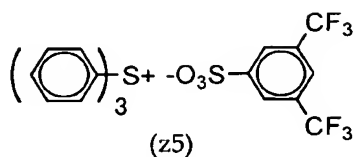
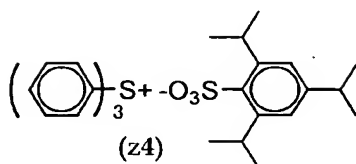
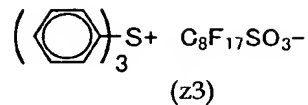
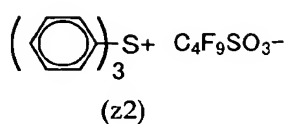
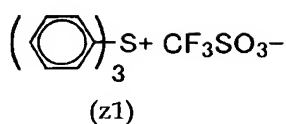
活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中でより好ましくは、一般式 (ZI) ～ (ZIII) で表される化合物である。

#### 【0046】

活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

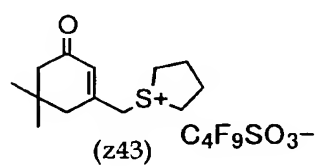
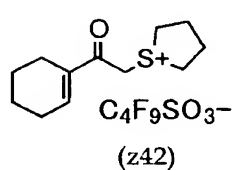
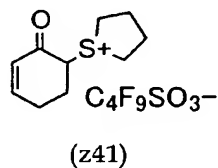
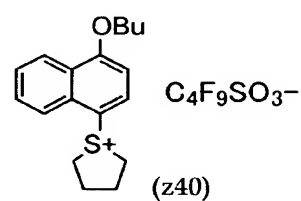
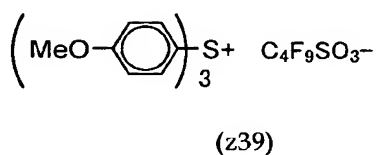
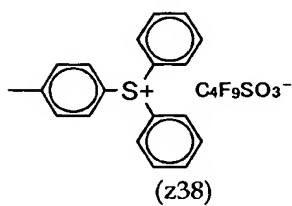
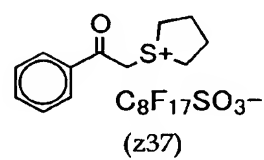
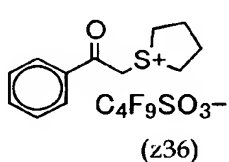
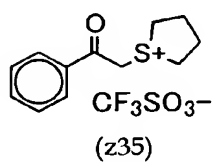
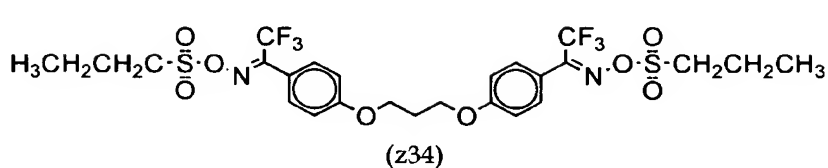
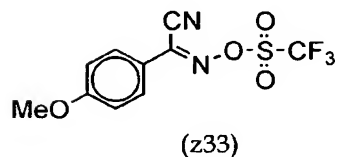
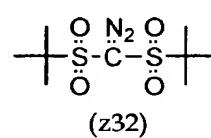
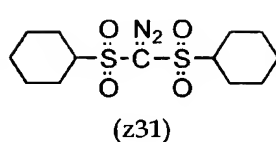
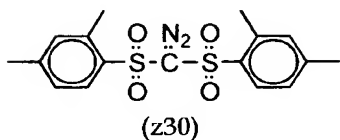
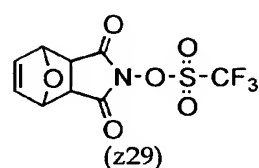
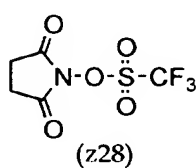
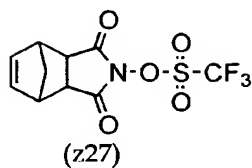
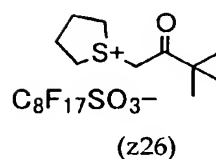
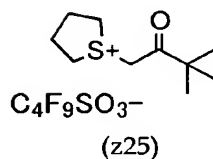
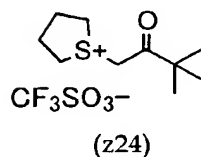
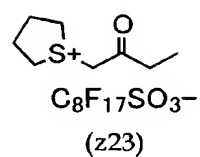
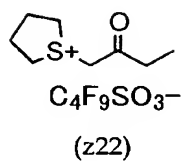
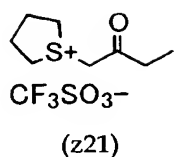
#### 【0047】

## 【化 4】



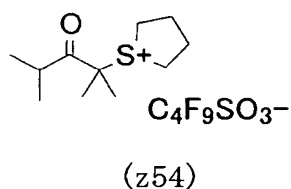
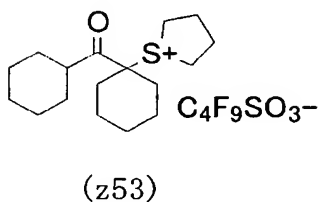
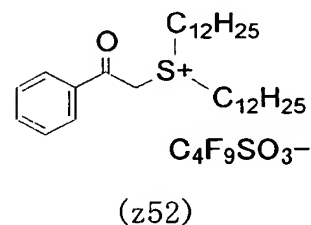
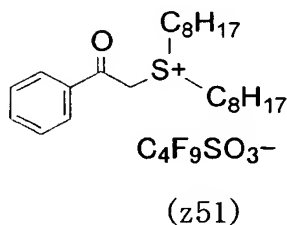
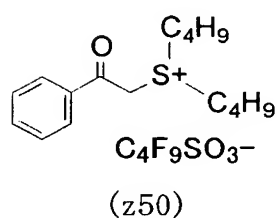
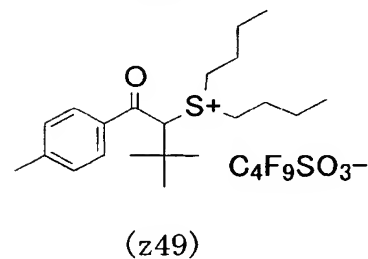
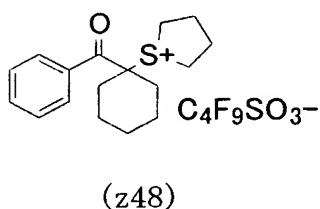
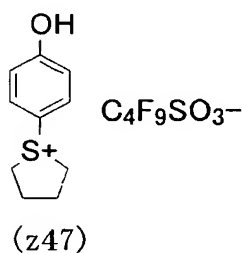
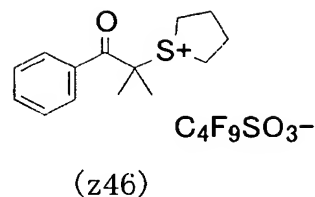
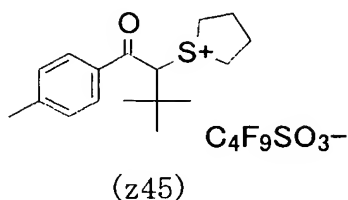
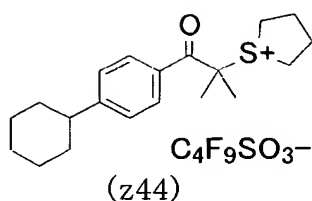
【0048】

## 【化 5】



## 【0049】

## 【化6】



## 【0050】

〔3〕酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂（B成分）

本発明の感光性組成物に用いられる酸により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し、アルカリ可溶性基を生じる基（以下、「酸分解性基」ともいう）を有する樹脂である。この内、酸分解性基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。アルカリ可溶性基としては、 $-\text{COOH}$ 基、 $-\text{OH}$ 基などが挙げられる。

## 【0051】

酸分解性基として好ましい基は、 $-\text{COOH}$ 基、 $-\text{OH}$ 基の水素原子を酸で脱

離する基で置換した基である。

酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

#### 【0052】

本発明の感光性組成物がKrFエキシマレーザー光による露光用である場合には、(B)成分の樹脂は、フェノール性水酸基を有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂であることが好ましい。

酸分解性基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に-OHもしくは-COOH基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

#### 【0053】

これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)で測定(23℃)して170A/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは330A/秒以上のものである(Aはオングストローム)。

このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、o-, m-, p-ポリ(ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ(ヒドロキシスチレン)、ポリ(ヒドロキシスチレン)の一部、O-アルキル化もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、水素化ノボラック樹脂等のヒドロキシスチレン構造単位を有するアルカリ可溶性樹脂である。

#### 【0054】

本発明に於ける好ましい酸分解性基を有する繰り返し単位としては、例えば、t-ブトキシカルボニルオキシスチレン、1-アルコキシエトキシスチレン、(

メタ)アクリル酸3級アルキルエステル等を挙げることができる。

【0055】

本発明に用いられる(B)成分は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等の開示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

【0056】

本発明に使用される(B)成分の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0057】

p-*t*-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、  
p-(*t*-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、  
p-(*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、  
4-(*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシ)-3-メチルスチレン/4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン共重合体、  
p-(*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン(10%水素添加物)共重合体、  
m-(*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/m-ヒドロキシスチレン共重合体、  
o-(*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/o-ヒドロキシスチレン共重合体、  
p-(クミルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、  
クミルメタクリレート/メチルメタクリレート共重合体、  
4-*t*-ブトキシカルボニルスチレン/マレイン酸ジメチル共重合体、  
ベンジルメタクリレート/テトラヒドロピラニルメタクリレート、

## 【0058】

p- (t-ブトキシカルボニルメチルオキシ) スチレン/p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体、

p-t-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/フマロニトリル共重合体、

t-ブトキシスチレン/ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、

スチレン/N- (4-ヒドロキシフェニル) マレイミド/N- (4-t-ブトキシカルボニルオキシフェニル) マレイミド共重合体、

p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体、

スチレン/p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体、

p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート共重合体、

スチレン/p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート共重合体、

p- (t-ブトキシカルボニルメチルオキシ) スチレン/p-ヒドロキシスチレン/N-メチルマレイミド共重合体、

t-ブチルメタクリレート/1-アダマンチルメチルメタクリレート共重合体、

p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート/p-アセトキシスチレン共重合体、

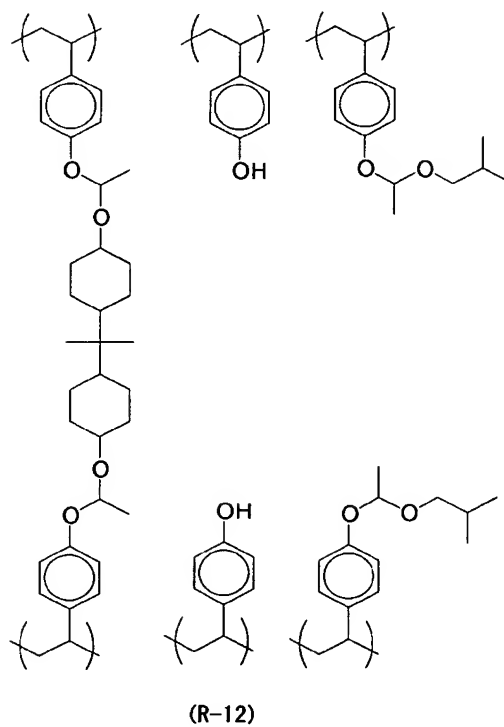
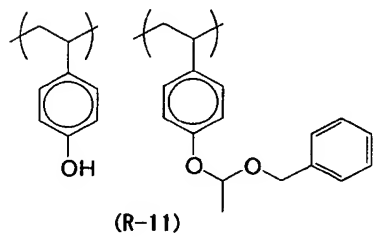
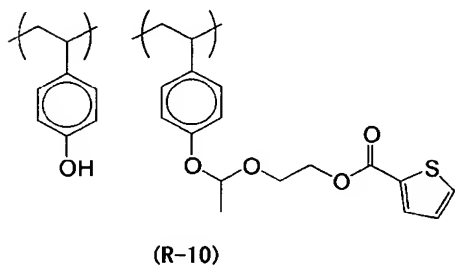
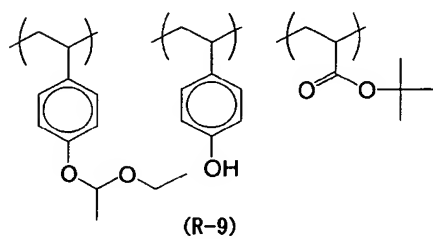
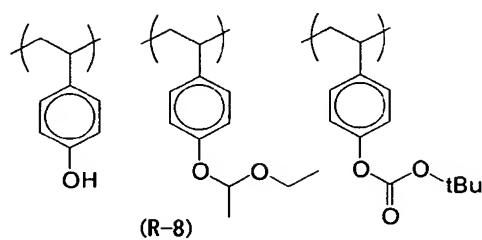
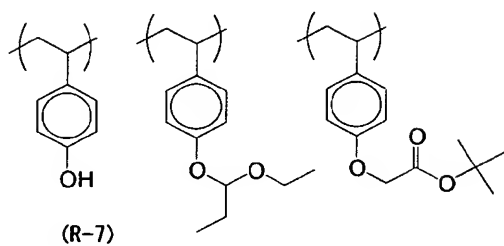
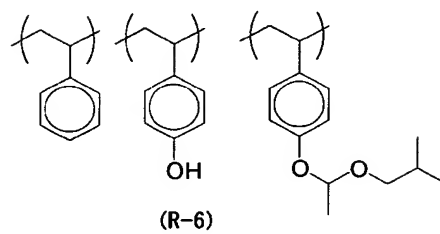
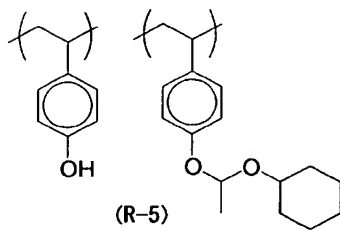
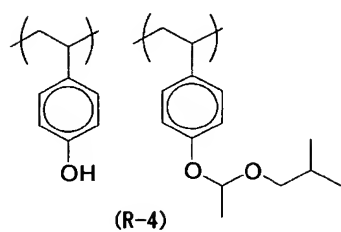
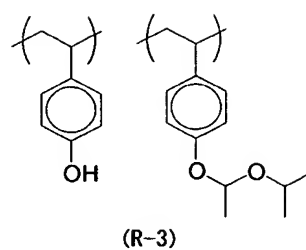
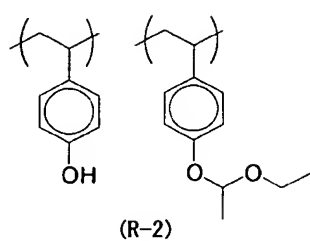
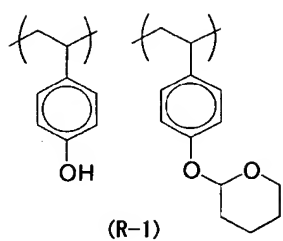
p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート/p- (t-ブトキシカルボニルオキシ) スチレン共重合体、

p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート/p- (t-ブトキシカルボニルメチルオキシ) スチレン共重合体、

## 【0059】

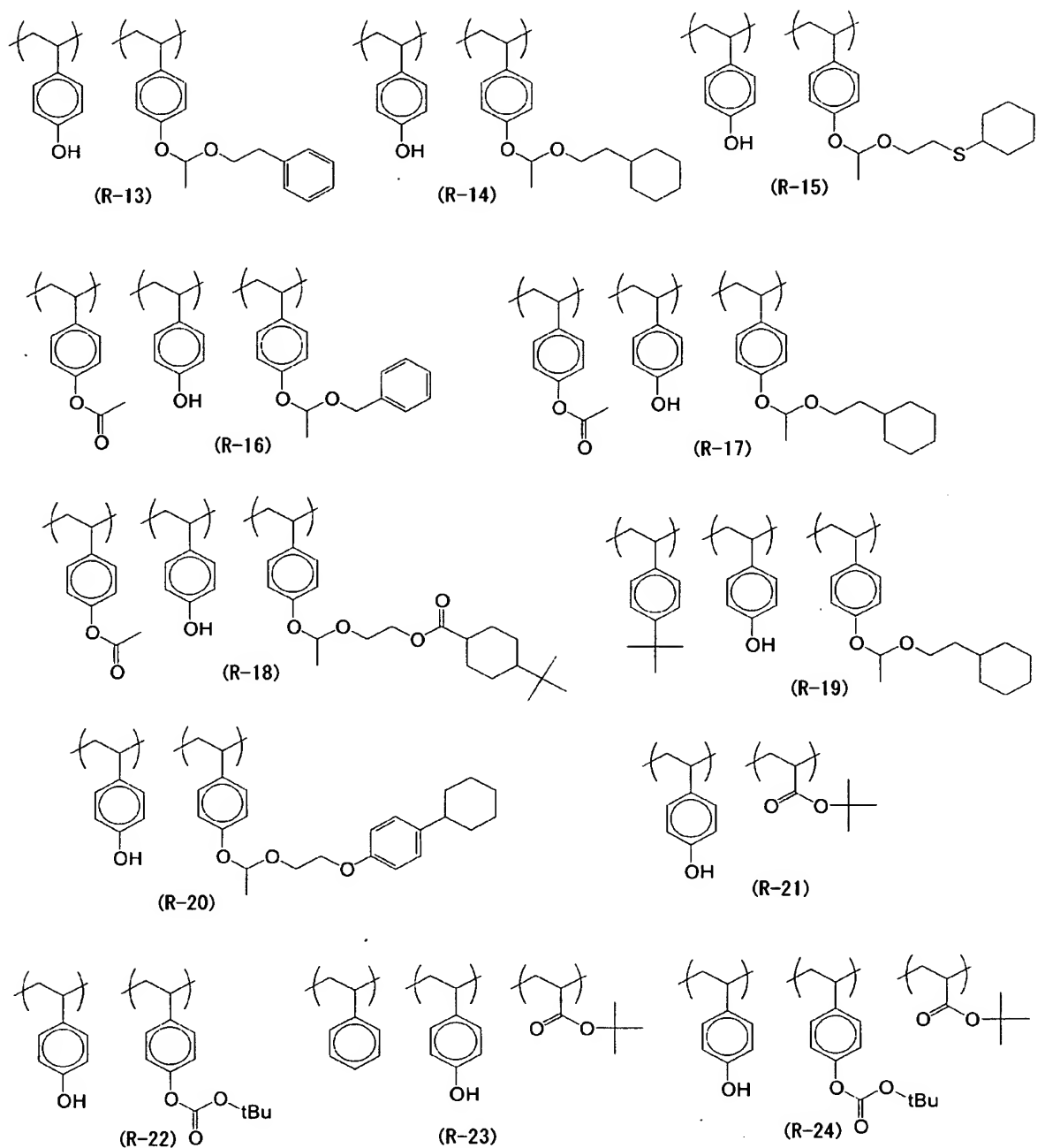


## 【化 7】



【0060】

## 【化 8】



## 【0061】

上記具体例において、tBuはt-ブチル基を表す。

## 【0062】

酸で分解し得る基の含有率は、樹脂中の酸で分解し得る基の数（B）と酸で脱離する基で保護されていないアルカリ可溶性基の数（S）をもって、 $B/(B+S)$  で表される。含有率は、好ましくは0.01～0.7、より好ましくは0.

0.5～0.50、更に好ましくは0.05～0.40である。

【0063】

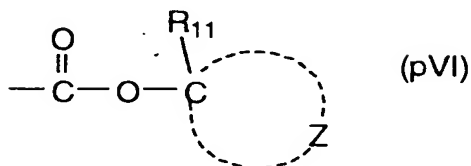
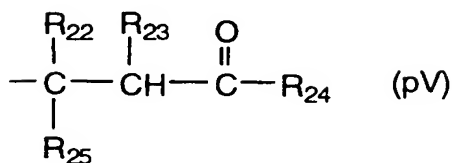
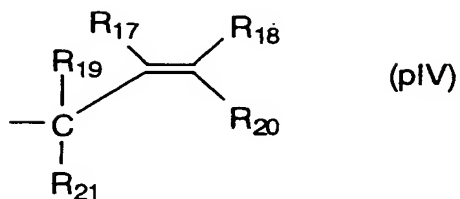
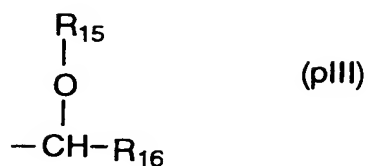
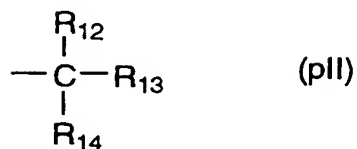
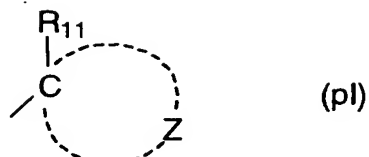
本発明の感光性組成物がArFエキシマレーザー光による露光用である場合には、(B)成分の樹脂は、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が增加する樹脂であることが好ましい。

【0064】

単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が增加する樹脂（以下、「脂環炭化水素系酸分解性樹脂」ともいう）としては、下記一般式（p I）～一般式（p VI）で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び下記一般式（II-AB）で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも1種を含有する樹脂であることが好ましい。

【0065】

## 【化9】



## 【0066】

(式中、 $R_{11}$ は、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基又は $sec$ -ブチル基を表し、 $Z$ は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

$R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つ、もし

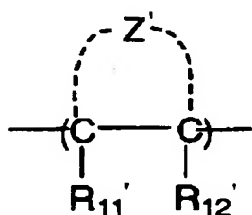
くは  $R_{15}$ 、 $R_{16}$  のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

$R_{17} \sim R_{21}$  は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$  のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。また、 $R_{19}$ 、 $R_{21}$  のいずれかは炭素数 1 ～ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$  は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$  のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。また、 $R_{23}$  と  $R_{24}$  は、互いに結合して環を形成していてもよい。)

【0067】

【化10】



(II-AB)

【0068】

式 (II-AB) 中:

$R_{11}'$ 、 $R_{12}'$  は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

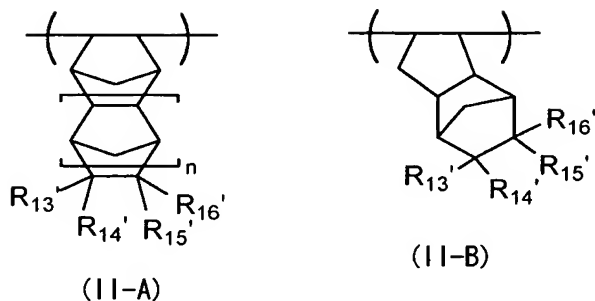
$Z'$  は、結合した 2 つの炭素原子 ( $C-C$ ) を含み、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【0069】

また、上記一般式 (II-AB) は、下記一般式 (II-A) 又は一般式 (II-B) であることが更に好ましい。

【0070】

## 【化 11】



## 【0071】

式 (II-A)、(II-B) 中：

$R_{13}' \sim R_{16}'$  は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、酸の作用により分解する基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}'-\text{R}_{17}'$ 、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。

ここで、 $R_5$  は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は下記の  $-\text{Y}$  基を表す。

$\text{X}$  は、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2-$  又は  $-\text{NH}\text{SO}_2\text{NH}-$  を表す。

$\text{A}'$  は単結合又は 2 価の連結基を表す。

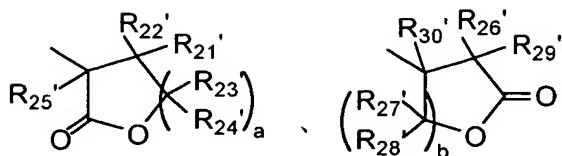
また、 $R_{13}' \sim R_{16}'$  のうち少なくとも 2 つが結合して環を形成してもよい。 $n$  は 0 又は 1 を表す。

$R_{17}'$  は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{CN}$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}_6$  又は下記の  $-\text{Y}$  基を表す。

$R_6$  は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。  
 $-\text{Y}$  基；

## 【0072】

## 【化 12】



## 【0073】

(-Y基中、 $R_{21}' \sim R_{30}'$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $a$ 、 $b$ は1又は2を表す。)

## 【0074】

一般式 (p I) ~ (p V I) において、 $R_{12} \sim R_{25}$ におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1~4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

## 【0075】

$R_{11} \sim R_{25}$ における脂環式炭化水素基或いはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6~30個が好ましく、特に炭素数7~25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

## 【0076】

脂環式炭化水素基の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロデカニル基を挙げることができる。より好

ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。

#### 【0077】

これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1～4 個のものを挙げることができる。

#### 【0078】

上記樹脂における一般式 (p I) ～ (p V I) で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。

具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。

上記樹脂における一般式 (p I) ～ (p V I) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくはカルボキシ基の水素原子が一般式 (p I) ～ (P V I) で表される構造で置換された構造が挙げられる。

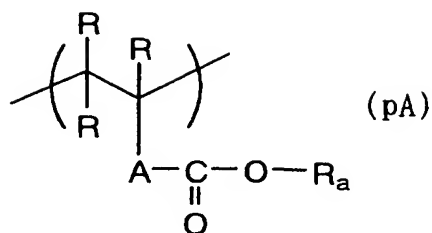
#### 【0079】

一般式 (p I) ～ (p V I) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (p A) で示される繰り返し単位が好ましい。

#### 【0080】



## 【化13】



## 【0081】

ここで、Rは、水素原子、ハロゲン原子又は1～4個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のRは、各々同じでも異なっているもよい。

Aは、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

R<sub>a</sub>は、上記式 (p I) ～ (p VI) のいずれかの基を表す。

## 【0082】

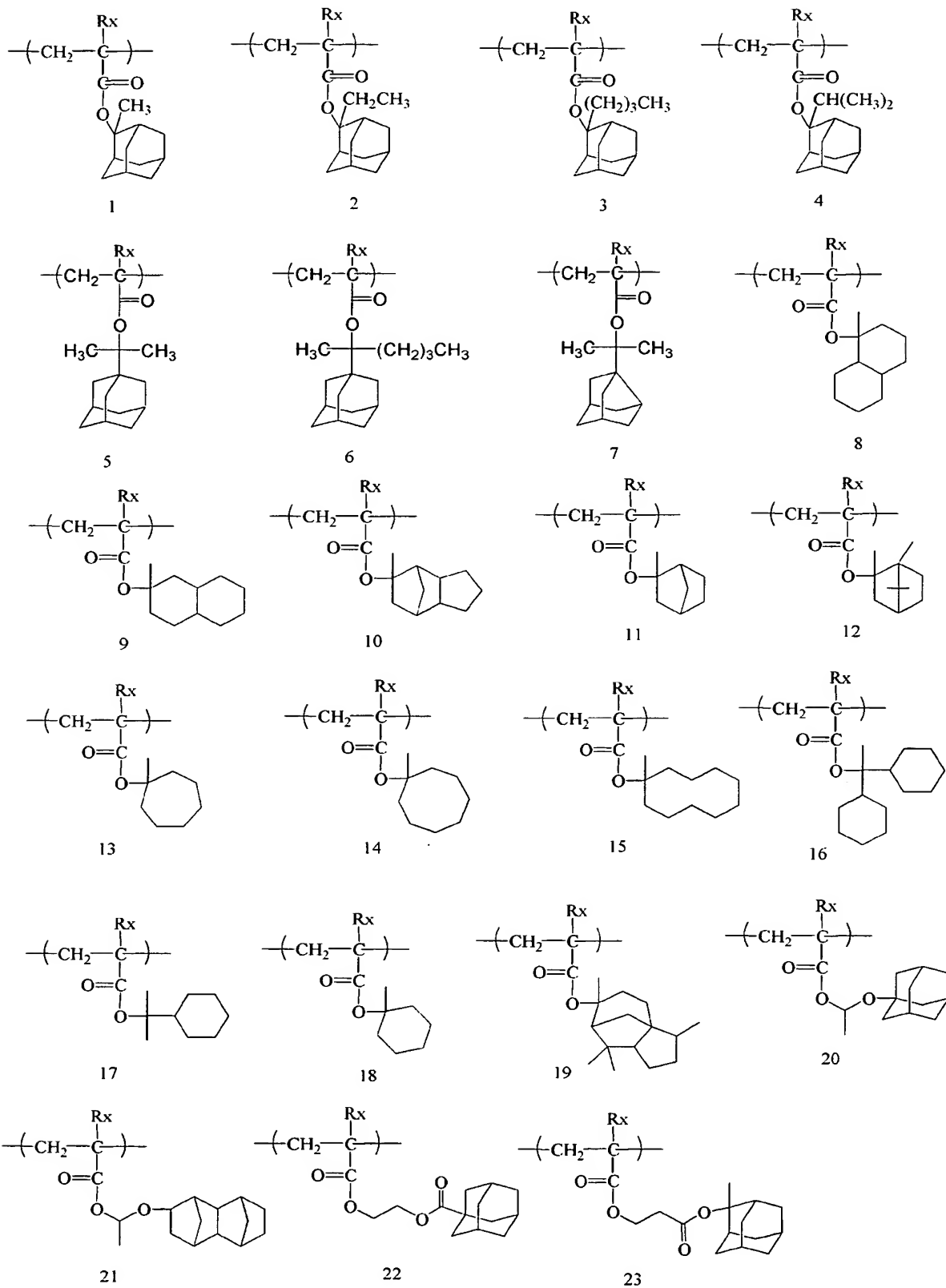
一般式 (p A) で表される繰り返し単位は、最も好ましくは、2-アルキル-2-アダマンチル (メタ) アクリレート、ジアルキル (1-アダマンチル) メチル (メタ) アクリレートによる繰り返し単位である。

## 【0083】

以下、一般式 (p A) で示される繰り返し単位的具体例を示す。

## 【0084】

## 【化 14】

(式中 R<sub>x</sub> は H、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 又は CF<sub>3</sub>)

## 【0085】

上記一般式 (II-AB) において、 $R_{11}'$ 、 $R_{12}'$  は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

$Z'$  は、結合した2つの炭素原子 (C-C) を含み、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

## 【0086】

上記  $R_{11}'$ 、 $R_{12}'$  におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

上記  $R_{11}'$ 、 $R_{12}'$ 、 $R_{21}' \sim R_{30}'$  におけるアルキル基としては、炭素数 1～10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1～6 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基である。

## 【0087】

上記のアルキル基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができ、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1～4 個のものを挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

## 【0088】

上記  $Z'$  の脂環式構造を形成するための原子団は、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素の繰り返し単位を樹脂に形成する原子団であり、中でも有橋式の脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する有橋式脂環式構造を形成するための原子団が好ましい。

形成される脂環式炭化水素の骨格としては、一般式 (p I) ～ (p VI) に於ける  $R_{11} \sim R_{25}$  の脂環式炭化水素基と同様のものが挙げられる。

## 【0089】

上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していてもよい。そのような置換基としては、前記一般式 (II-A) あるいは (II-B) 中の  $R_{13}' \sim R_{16}'$  を挙げることができる。

上記有橋式の脂環式炭化水素を有する繰り返し単位の中でも、上記一般式 (II-A) あるいは (II-B) で表される繰り返し単位が更に好ましい。

#### 【0090】

本発明に係わる脂環炭化水素系酸分解性樹脂において、酸分解性基は、前記  $-C(=O)-X-A'-R_{17}'$  に含まれてもよいし、一般式 (II-AB) の  $Z'$  の置換基として含まれてもよい。

酸分解性基の構造としては、 $-C(=O)-X_1-R_0$  で表される。

式中、 $R_0$  としては、*t*-ブチル基、*t*-アミル基等の3級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3-オキソアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3-オキソシクロヘキシルエステル基、2-メチル-2-アダマンチル基、メバロニックラクトン残基等を挙げることができる。 $X_1$ は、上記  $X$  と同義である。

#### 【0091】

上記  $R_{13}' \sim R_{16}'$  におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

#### 【0092】

上記  $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_{13}' \sim R_{16}'$  におけるアルキル基としては、炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基である。

#### 【0093】

上記  $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_{13}' \sim R_{16}'$  における環状炭化水素基としては、例えば環状ア

ルキル基、有橋式炭化水素であり、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基等を挙げることができる。

上記R<sub>13'</sub>～R<sub>16'</sub>のうち少なくとも2つが結合して形成する環としては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の炭素数5～12の環が挙げられる。

#### 【0094】

上記R<sub>17'</sub>におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。

#### 【0095】

上記アルキル基、環状炭化水素基、アルコキシ基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基、アルキル基、環状炭化水素基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものが挙げることができる。アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができる。アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

また、アルキル基、環状炭化水素基は、上記で挙げたものが挙げられる。

#### 【0096】

上記A'の2価の連結基としては、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせが挙げられる。

#### 【0097】

本発明に係る脂環炭化水素系酸分解性樹脂においては、酸の作用により分解する基は、前記一般式(p I)～一般式(p VI)で示される脂環式炭化水素を含む

部分構造を有する繰返し単位、一般式 (II-AB) で表される繰返し単位、及び後記共重合成分の繰返し単位のうち少なくとも 1 種の繰返し単位に含有することができる。

**【0098】**

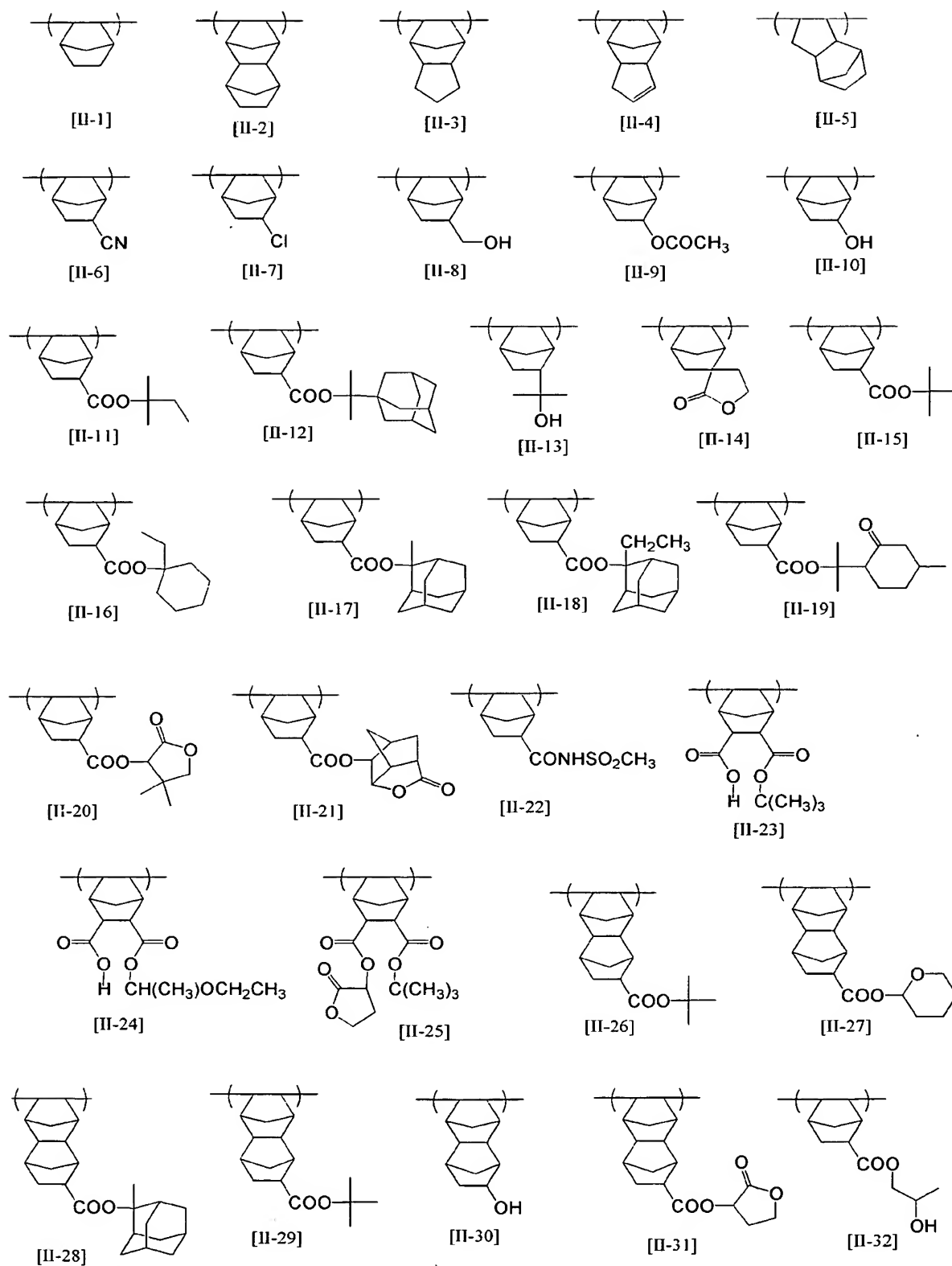
上記一般式 (II-A) あるいは一般式 (II-B) における  $R_{13}' \sim R_{16}'$  の各種置換基は、上記一般式 (II-AB) における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団 Z の置換基ともなるものである。

**【0099】**

上記一般式 (II-A) あるいは一般式 (II-B) で表される繰返し単位の実例として次のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

**【0100】**

## 【化 15】



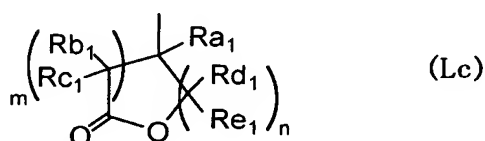
## 【0101】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、ラクトン基を有することが好ましく、より好

ましくは下記一般式 (Lc) 又は下記一般式 (V-1) ~ (V-5) のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位を有することであり、ラクトン構造を有する基が主鎖に直接結合していてもよい。

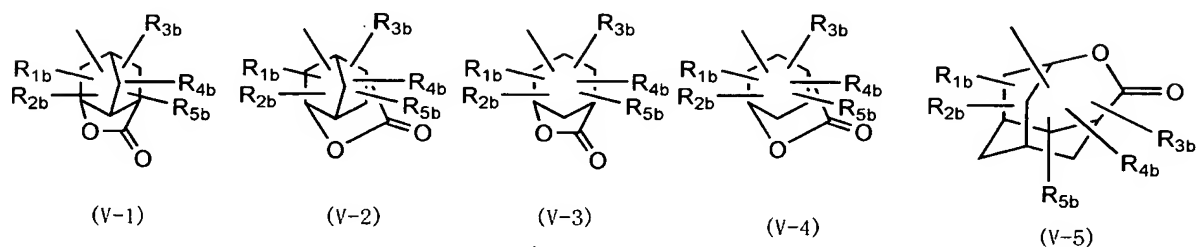
【0102】

【化16】



【0103】

【化17】



【0104】

一般式 (Lc) 中、 $R_{a1}$ ,  $R_{b1}$ ,  $R_{c1}$ ,  $R_{d1}$ ,  $R_{e1}$  は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $m$ ,  $n$  は各々独立に 0 ~ 3 の整数を表し、 $m+n$  は、2 以上 6 以下である。

【0105】

一般式 (V-1) ~ (V-5) において、 $R_{1b}$  ~  $R_{5b}$  は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニルイミノ基又はアルケニル基を表す。 $R_{1b}$  ~  $R_{5b}$  の内の 2 つは、結合して環を形成してもよい。

【0106】

一般式 (Lc) に於ける  $R_{a1}$  ~  $R_{e1}$  のアルキル基及び一般式 (V-1) ~ (V-5) に於ける  $R_{1b}$  ~  $R_{5b}$  のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニルイミノ基におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。

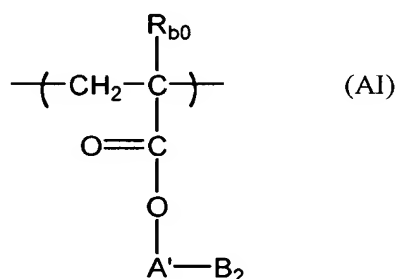


## 【0107】

一般式 (L c) 又は一般式 (V-1) ~ (V-5) のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、上記一般式 (II-A) 又は (II-B) 中の  $R_{13}' \sim R_{16}'$  のうち少なくとも 1 つが一般式 (L c) 又は一般式 (V-1) ~ (V-5) で表される基を有するもの (例えば  $-COOR_5$  の  $R_5$  が一般式 (L c) 又は一般式 (V-1) ~ (V-5) で表される基を表す)、又は下記一般式 (A I) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

## 【0108】

## 【化18】



## 【0109】

一般式 (A I) 中、 $R_{b0}$  は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 4 の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。 $R_{b0}$  のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、前記一般式 (V-1) ~ (V-5) における  $R_{1b}$  としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。

$R_{b0}$  のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 $R_{b0}$  は水素原子が好ましい。

$A'$  は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた 2 価の基を表す。

$B_2$  は、一般式 (L c) 又は一般式 (V-1) ~ (V-5) のうちのいずれかで示される基を表す。

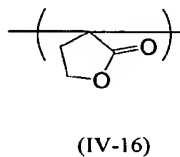
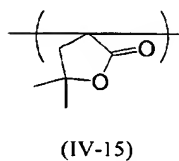
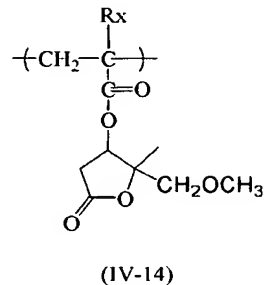
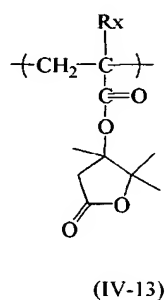
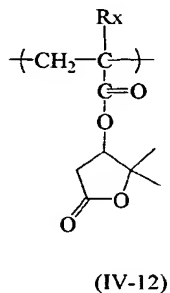
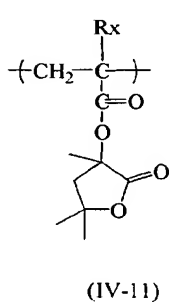
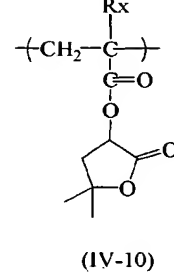
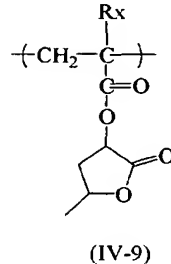
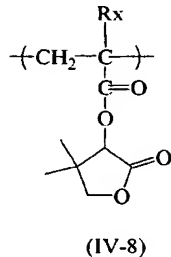
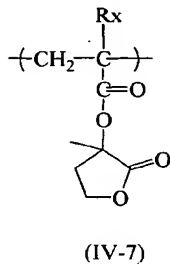
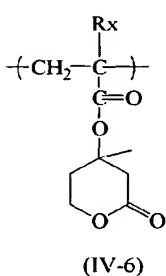
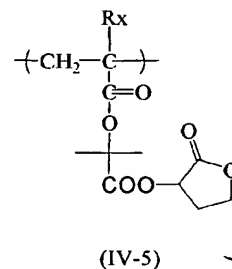
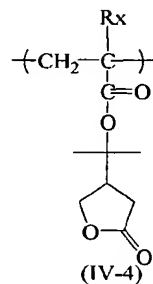
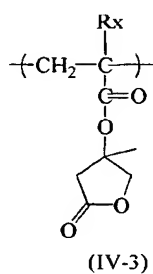
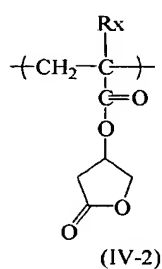
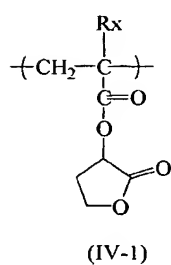
## 【0110】

以下に、ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位の実例を挙げるが、本発明がこれに限定されるものではない。

## 【0111】

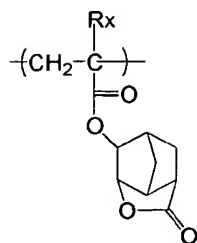
## 【化19】

(式中 R<sub>x</sub> は H、CH<sub>3</sub> 又は CF<sub>3</sub>)

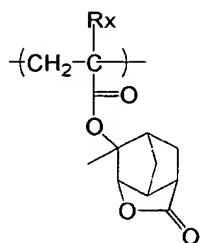


## 【0112】

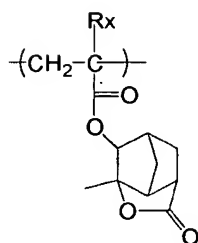
## 【化 20】

(式中 R x は H、CH<sub>3</sub> 又は CF<sub>3</sub>)

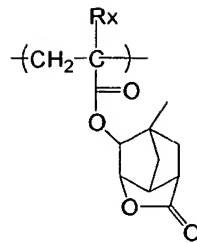
(Ib-1)



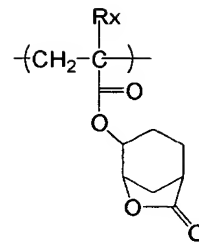
(Ib-2)



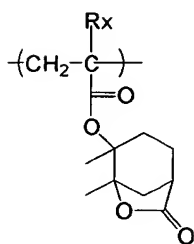
(Ib-3)



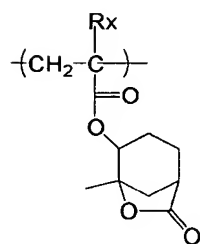
(Ib-4)



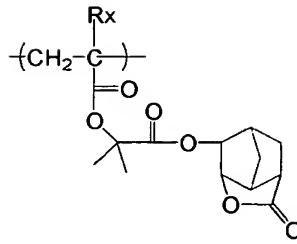
(Ib-5)



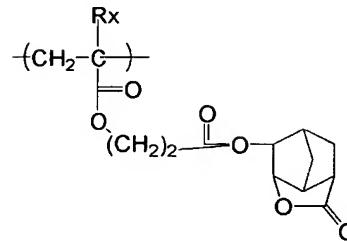
(Ib-6)



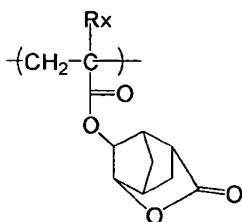
(Ib-7)



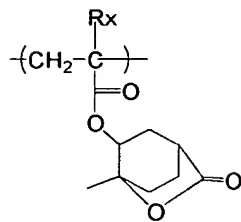
(Ib-8)



(Ib-9)



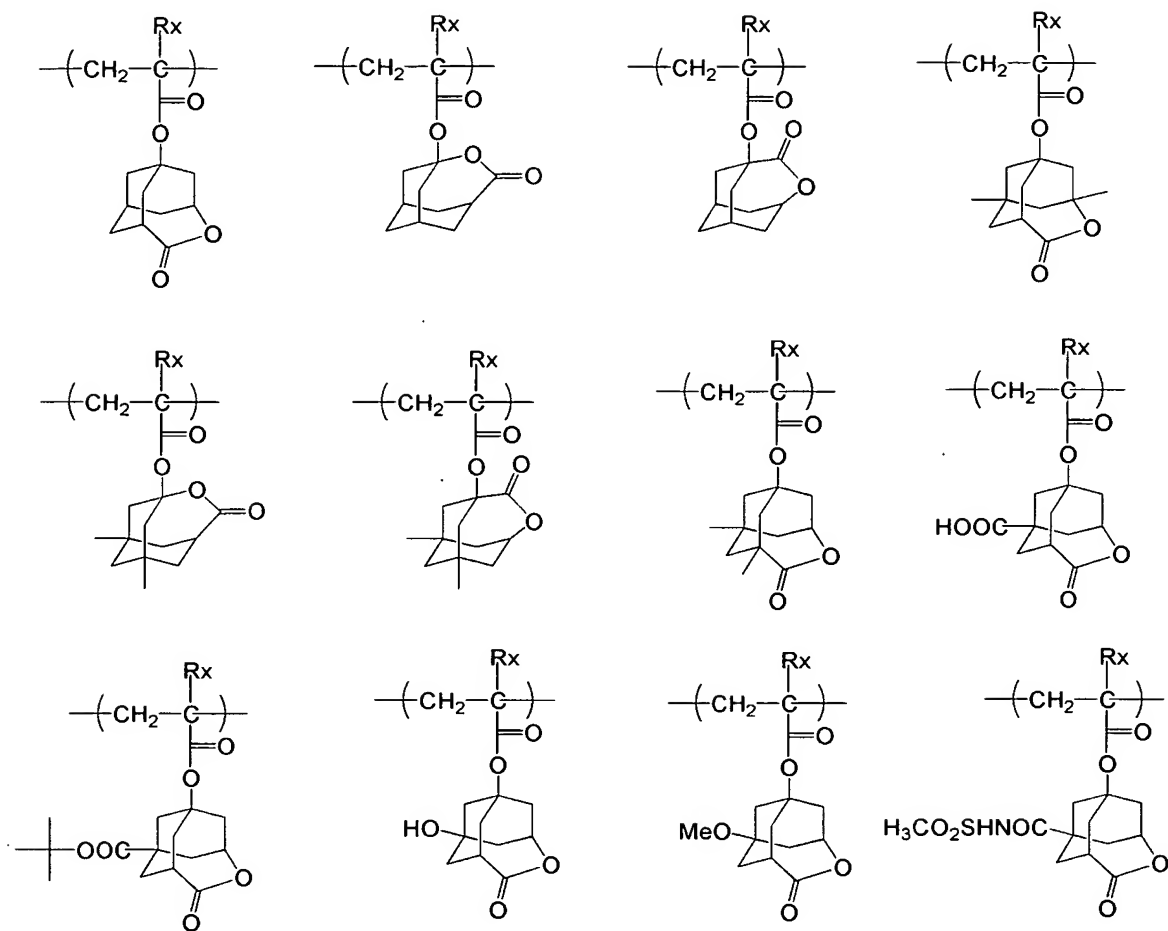
(Ib-10)



(Ib-11)

【0113】

## 【化 2 1】

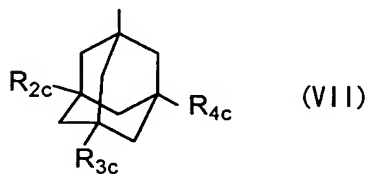
(式中 R<sub>x</sub> は H、CH<sub>3</sub> 又は CF<sub>3</sub>)

## 【0114】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、下記一般式 (VII) で表される基を有する繰り返し単位を含有してもよい。

## 【0115】

## 【化 2 2】



## 【0116】

一般式 (VII) 中、 $R_{2c} \sim R_{4c}$  は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$  のうち少なくとも 1 つは水酸基を表す。

【0117】

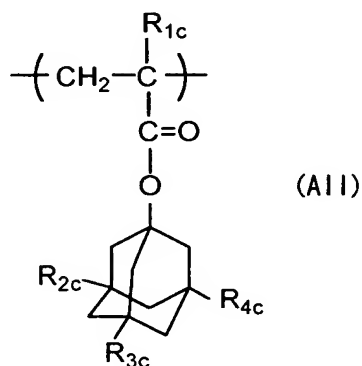
一般式 (VII) で表される基は、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはジヒドロキシ体である。

【0118】

一般式 (VII) で表される基を有する繰り返し単位としては、上記一般式 (II-A) 又は (II-B) 中の  $R_{13'} \sim R_{16'}$  のうち少なくとも 1 つが上記一般式 (VI I) で表される基を有するもの (例えば  $-\text{COOR}_5$  の  $R_5$  が一般式 (V I I) で表される基を表す)、又は下記一般式 (AII) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0119】

【化 23】



【0120】

一般式 (AII) 中、 $R_{1c}$  は、水素原子又はメチル基を表す。

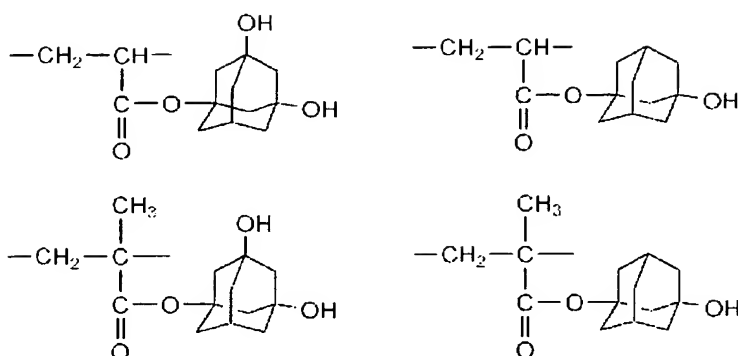
$R_{2c} \sim R_{4c}$  は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$  のうち少なくとも 1 つは水酸基を表す。 $R_{2c} \sim R_{4c}$  のうちの二つが水酸基であるものが好ましい。

【0121】

以下に、一般式 (AII) で表される構造を有する繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0122】

【化24】

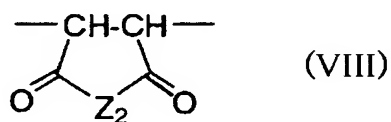


【0123】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、下記一般式 (VIII) で表される繰り返し単位を含有してもよい。

【0124】

【化25】



【0125】

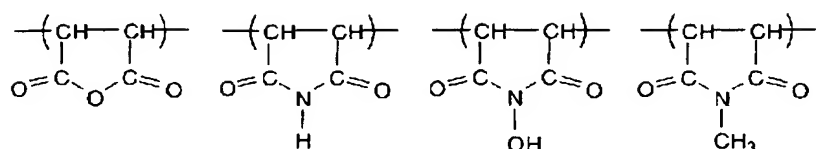
上記一般式 (VIII) に於いて、 $Z_2$ は、 $—O—$ 又は $—N(R_{41})—$ を表す。ここで $R_{41}$ は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は $—OSO_2—R_{42}$ を表す。 $R_{42}$ は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。

【0126】

上記一般式 (VIII) で表される繰り返し単位の具体例として、以下の繰り返し単位が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

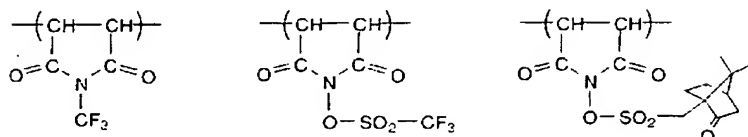
【0127】

## 【化 26】



【0128】

## 【化 27】



【0129】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を含有することができる。

【0130】

このような繰り返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

これにより、脂環炭化水素系酸分解性樹脂に要求される性能、特に、

- (1) 塗布溶剤に対する溶解性、
- (2) 製膜性（ガラス転移点）、
- (3) アルカリ現像性、
- (4) 膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、
- (5) 未露光部の基板への密着性、
- (6) ドライエッチング耐性、

等の微調整が可能となる。

このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

## 【0131】

その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

## 【0132】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

## 【0133】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂の好ましい態様としては、以下のものが挙げられる。

- (1) 上記一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を含有するもの (側鎖型)
  - (2) 一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位を含有するもの (主鎖型)
- 但し、(2) においては例えば、更に以下のものが挙げられる。
- (3) 一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位、無水マレイン酸誘導体及び(メタ) アクリレート構造を有するもの (ハイブリッド型)

## 【0134】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中 10 ~ 60 モル% が好ましく、より好ましくは 20 ~ 50 モル%、更に好ましくは 25 ~ 40 モル% である。

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中 30 ~ 70 モル% が好ましく、より好ましくは 35 ~ 65 モル%、更に好ましくは 40 ~ 60 モル% である。

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中 10 ~ 60 モル% が好ましく、より好ましくは 15 ~ 55 モル%、更に好ましくは 20 ~ 50 モル% である。

## 【0135】



また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し構造単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、上記一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し構造単位と上記一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位の合計した総モル数に対して 99 モル%以下が好ましく、より好ましくは 90 モル%以下、さらに好ましくは 80 モル%以下である。

本発明の組成物が Ar F 露光用であるとき、Ar F 光への透明性の点から樹脂は芳香族基を有さないことが好ましい。

#### 【0136】

本発明に用いる脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような本発明の組成物を溶解する溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は 20 質量%以上であり、好ましくは 30 質量%以上、さらに好ましくは 40 質量%以上である。反応温度は 10℃~150℃であり、好ましくは 30℃~120℃、さらに好ましくは 50~100℃である。

#### 【0137】

本発明の感光性組成物が F<sub>2</sub>エキシマレーザー光による露光用である場合、(B) 成分の樹脂は、ポリマー骨格の主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する樹脂（以下、フッ素基含有樹脂ともいう）が好ましく、さらに好ましくは 1 位がフッ素原子またはフロロアルキル基で置換された水酸基または 1 位がフッ素

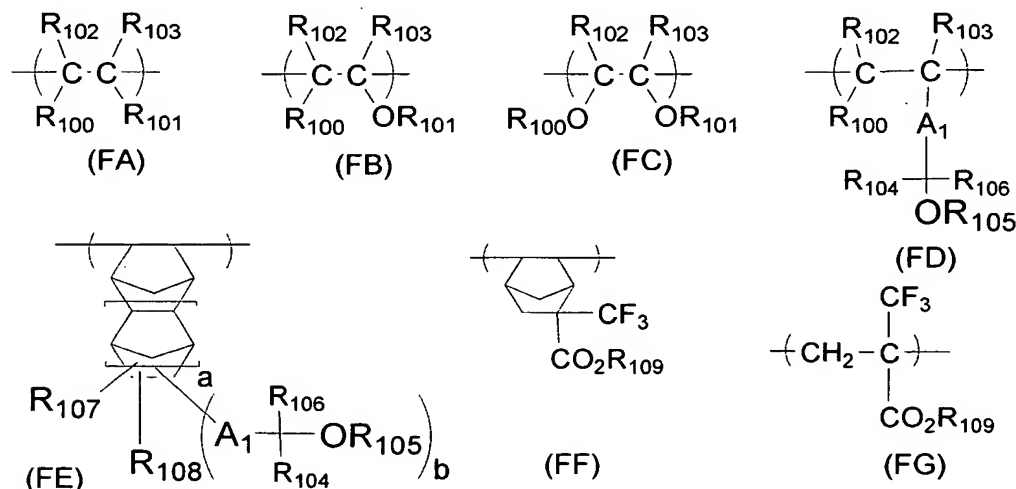
原子またはフロロアルキル基で置換された水酸基を酸分解基で保護した基を含有する樹脂であり、最も好ましくはヘキサフロロ-2-プロパノール構造またはヘキサフロロ-2-プロパノールの水酸基を酸分解基で保護した構造を含有する樹脂である。フッ素原子を導入することで遠紫外光、特に  $F_2$  (157 nm) 光に対する透明性を向上させることができる。

## 【0138】

このようなフッ素基含有樹脂としては、例えば、下記一般式 (FA) ~ (FG) で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有する樹脂を好ましく挙げることができる。

## 【0139】

## 【化28】



## 【0140】

前記一般式中、

$R_{100}$ - $R_{103}$ はそれぞれ水素原子、フッ素原子、アルキル基、フロロアルキル基またはアリール基を表す。

$R_{104}$ および $R_{106}$ はそれぞれ水素原子、フッ素原子またはフロロアルキル基であり、 $R_{104}$ および $R_{106}$ の少なくとも一方がフッ素原子またはフロロアルキル基である。 $R_{104}$ および $R_{106}$ は好ましくは両方トリフロロメチル基である。

$R_{105}$ は水素原子、アルキル基、フロロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基または酸の作用により分解する基である。

A<sub>1</sub>は単結合、2価の連結基、例えば直鎖、分岐、環状アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、または $-\text{CON}(\text{R}_{24})-$ 、およびこれらのうちの複数を含有する連結基である。R<sub>24</sub>は水素原子またはアルキル基である。

R<sub>107</sub>, R<sub>108</sub>はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、フロロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基または酸の作用により分解する基である。

R<sub>109</sub>は水素原子、アルキル基、フロロアルキル基、酸の作用により分解する基である。

bは、0、1又は2である。

一般式 (FA) ~ (FG) で表される繰り返し単位は、一繰り返し単位あたりに少なくとも1つ、好ましくは3つ以上のフッ素原子を含む。

#### 【0141】

上記一般式 (FA) ~ (FG) において、アルキル基としては、例えば炭素数1~8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

シクロアルキル基としては単環型でもよく、多環型でもよい。単環型としては炭素数3~8個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。多環型としては炭素数6~20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 $\alpha$ -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を好ましく挙げることができる。但し、上記の単環又は多環のシクロアルキル基中の炭素原子が、酸素原子等のヘテロ原子に置換されていてもよい。

#### 【0142】

フルオロアルキル基としては、例えば炭素数4~12個のものであって、具体的にはパーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロオクチルエチル基、パーフルオロドデシル基等を好ましくあげ

ることができる。

ハロアルキル基としては、例えば炭素数1～4個のハロアルキル基であって、具体的にはクロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、クロロブチル基、ブロモメチル基、ブロモエチル基等を好ましく挙げることができる。

#### 【0143】

アリール基としては、例えば炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9, 10-ジメトキシアントリル基等を好ましく挙げることができる。

アラルキル基としては、例えば炭素数7～12個のアラルキル基であって、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げるることができる。

アルケニル基としては、例えば炭素数2～8個のアルケニル基であって、具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を好ましく挙げることができる。

#### 【0144】

アルコキシ基としては、例えば炭素数1～8個のアルコキシ基であって、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、アリルオキシ基、オクトキシ基等を好ましく挙げることができる。

アシル基としては、例えば炭素数1～10個のアシル基であって、具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ピバロイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基等を好ましく挙げることができる。

アシロキシ基としては、炭素数2～12個のアシロキシ基が好ましく、例えばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等を挙げるができる。

アルキニル基としては、炭素数2～5のアルキニル基が好ましく、例えばエチニル基、プロピニル基、ブチニル基等を挙げることができる。

アルコキシカルボニル基としては、i-プロポキシカルボニル基、t-ブトキ

シカルボニル基、 $\alpha$ -アミロキシカルボニル基、1-メチル-1-シクロヘキシルオキシカルボニル基等、好ましくは2級、より好ましくは3級のアルコキシカルボニル基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等を挙げることができる。

#### 【0145】

アルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。

アルケニレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいエテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数2～6個のものが挙げられる。

シクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数5～8個のものが挙げられる。

アリーレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等の炭素数6～15個のものが挙げられる。

#### 【0146】

またこれらの基は置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

ここで、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基は上記で示したものが挙げられるが、アルキル基は、更にフッ素原子、シクロアルキル基で置換されていてもよい。

#### 【0147】

本発明のフッ素基含有樹脂に含まれる、酸の作用により分解しアルカリ可溶性を示す基としては、例えば  $-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-O-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-O-COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-O-C(R_{01})(R_{02})COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-COO-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$  等が挙げられる。

$R_{36} \sim R_{39}$ は、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表し、 $R_{01}$ 、 $R_{02}$ は、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

#### 【0148】

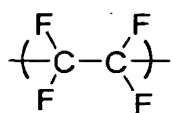
好ましい具体例としては、 $t$ -ブチル基、 $t$ -アミル基、1-アルキル-1-シクロヘキシル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、2-アダマンチル-2-プロピル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-プロピル基等の3級アルキル基のエーテル基又はエステル基、1-アルコキシ-1-エトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール基又はアセタールエステル基、 $t$ -アルキルカーボネート基、 $t$ -アルキルカルボニルメトキシ基等が好ましく挙げられる。

#### 【0149】

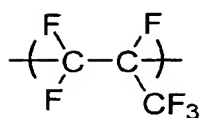
以下に一般式 (FA) ~ (FG) で表される繰り返し構造単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 【0150】

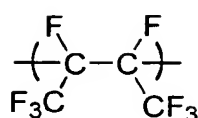
## 【化 29】



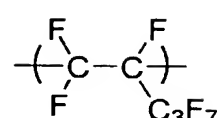
(F-1)



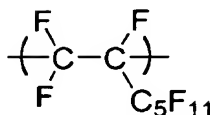
(F-2)



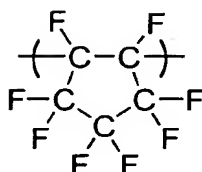
(F-3)



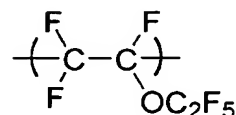
(F-4)



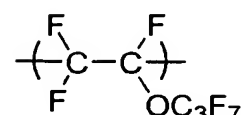
(F-5)



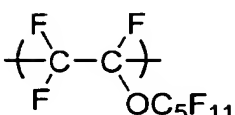
(F-6)



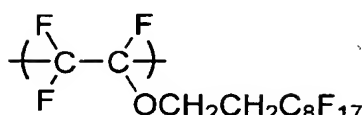
(F-7)



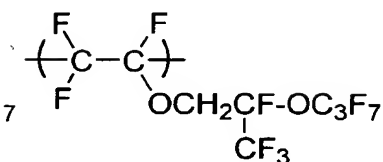
(F-8)



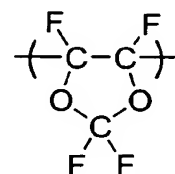
(F-9)



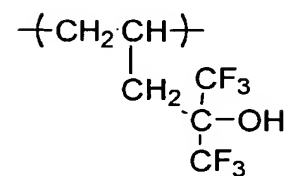
(F-10)



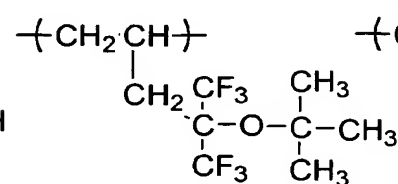
(F-11)



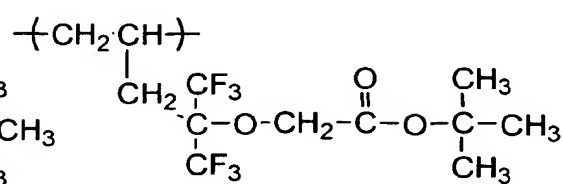
(F-12)



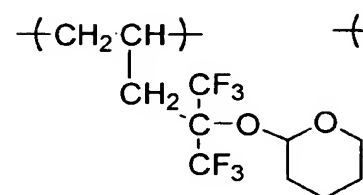
(F-13)



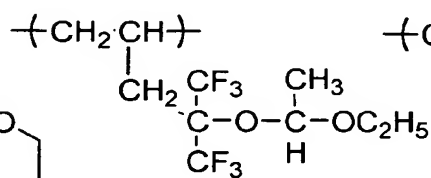
(F-14)



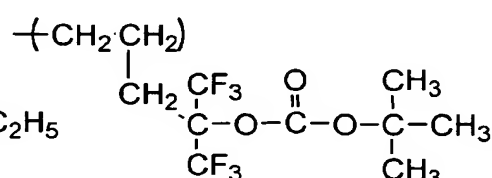
(F-15)



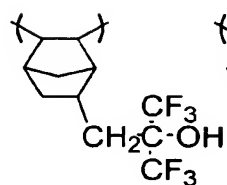
(F-16)



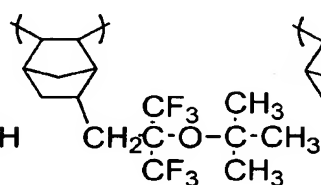
(F-17)



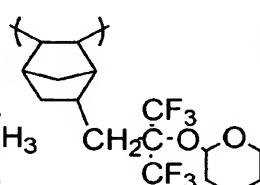
(F-18)



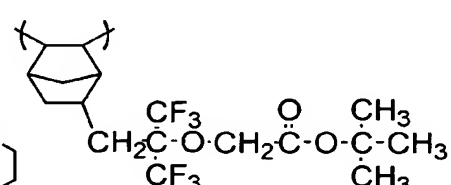
(F-19)



(F-20)



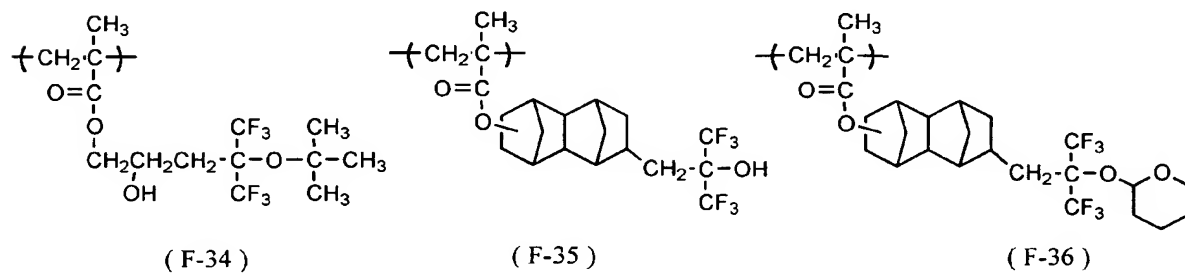
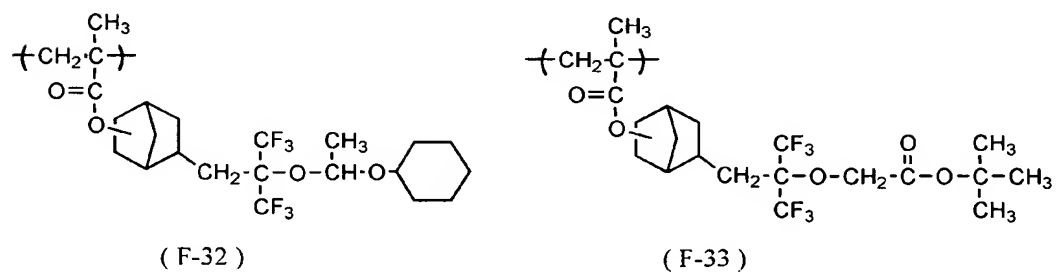
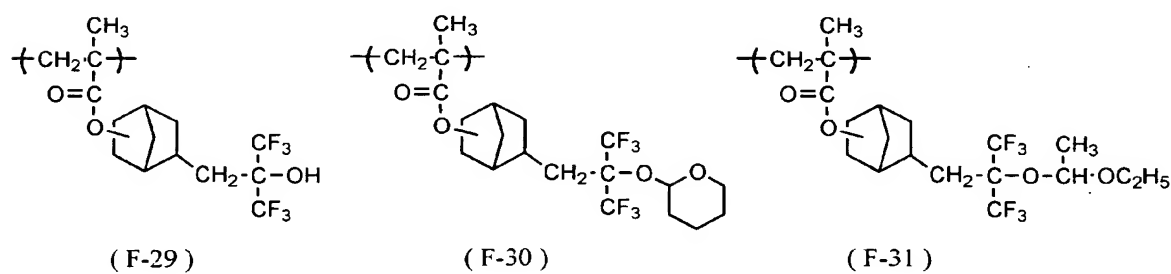
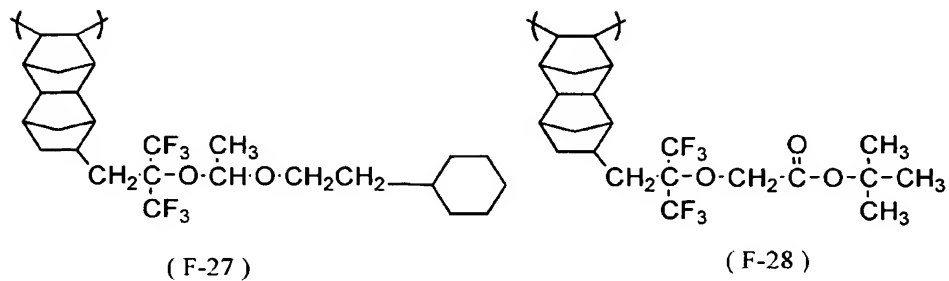
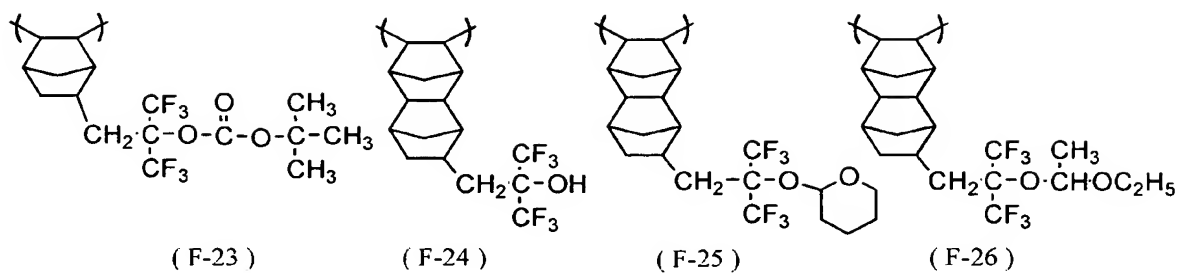
(F-21)



(F-22)

## 【0151】

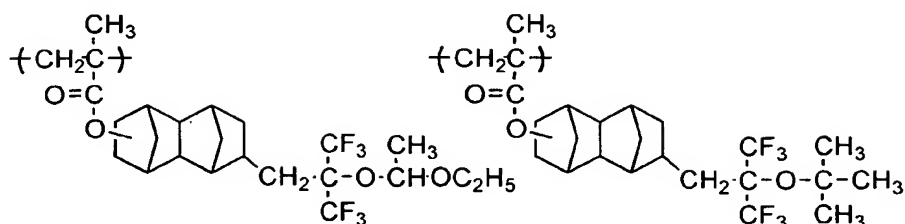
## 【化 30】



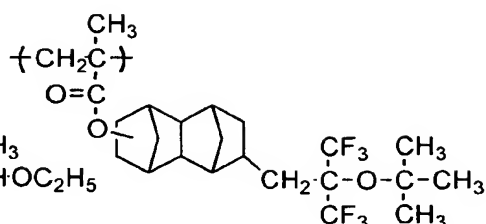
## 【 0 1 5 2 】



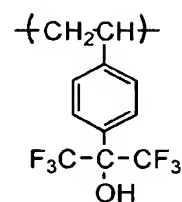
## 【化 3 1】



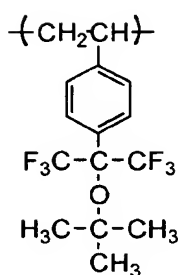
(F-37)



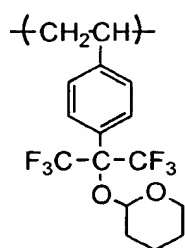
(F-38)



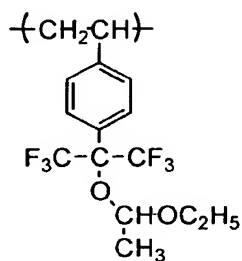
(F-39)



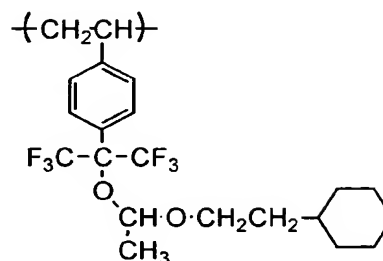
(F-40)



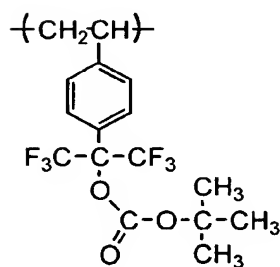
(F-41)



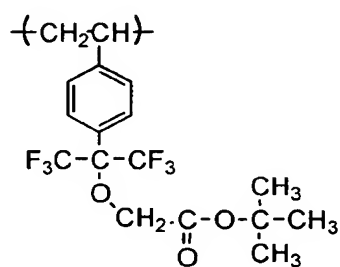
(F-42)



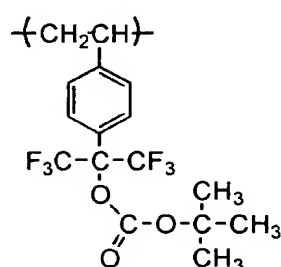
(F-43)



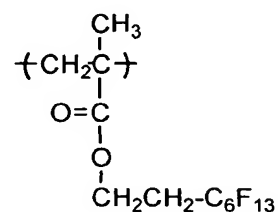
(F-44)



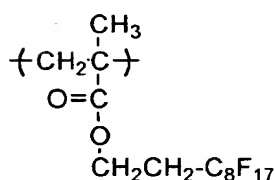
(F-45)



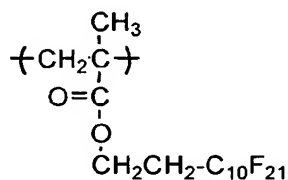
(F-46)



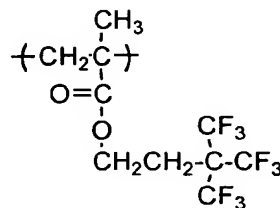
(F-47)



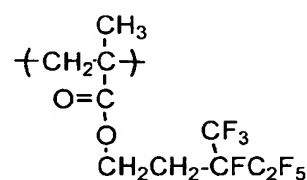
(F-48)



(F-49)



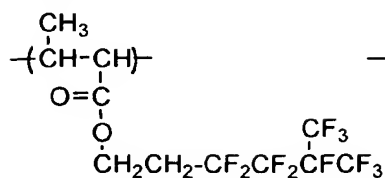
(F-50)



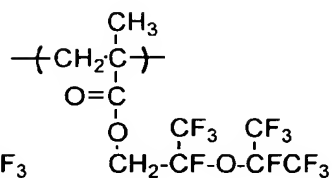
(F-51)

## 【 0 1 5 3 】

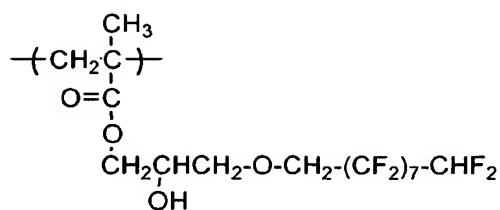
## 【化 3 2】



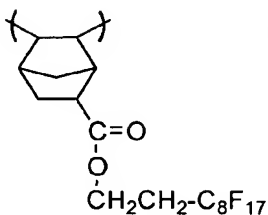
(F-52)



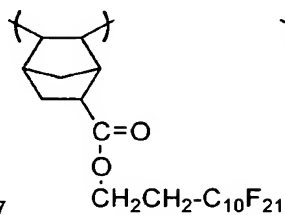
(F-53)



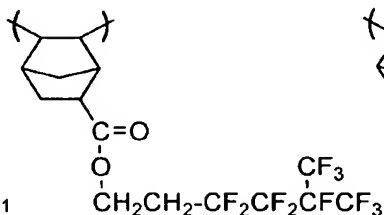
(F-54)



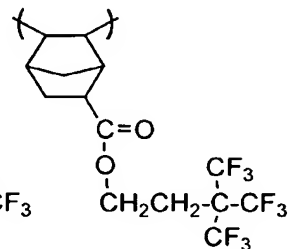
(F-55)



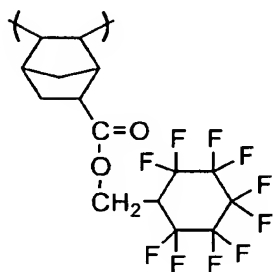
(F-56)



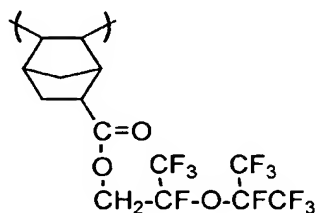
(F-57)



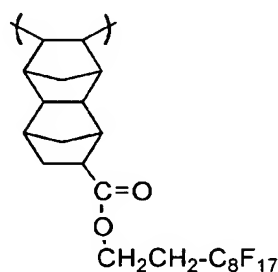
(F-58)



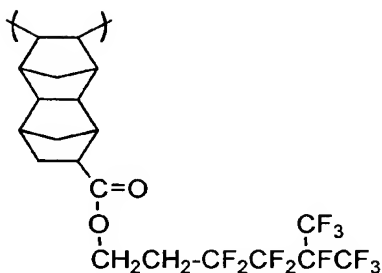
(F-59)



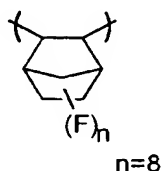
(F-60)



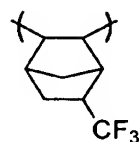
(F-61)



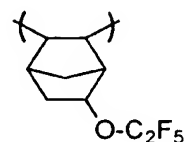
(F-62)



(F-63)



(F-64)



(F-65)

## 【0154】

一般式 (F A) ~ (F G) で示される繰返し単位の含量の合計は、樹脂を構成する全繰返し単位に対して、一般的に 10 ~ 80 モル%、好ましくは 30 ~ 70 モル%、更に好ましくは 35 ~ 65 モル% の範囲で使用される。

## 【0155】

本発明（B）の樹脂は、上記のような繰り返し構造単位以外にも、更に本発明のレジストの性能を向上させる目的で、他の重合性モノマーを共重合させてもよい。

#### 【0156】

使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

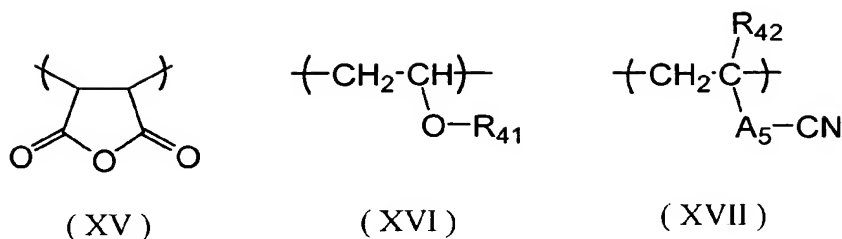
#### 【0157】

このようなフッ素含有樹脂には、ドライエッチング耐性向上、アルカリ可溶性調節、基板密着性向上などの観点から、前記フッ素原子を有する繰り返し単位の他に共重合成分として他の繰り返し単位を含有することが好ましい。他の繰り返し単位として好ましいものとしては：

- 1) 前記一般式 (p I) ~ (p V I) 及び (I I - A B) に示す脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位。具体的には前記 1 ~ 23 の繰り返し単位および [I I - 1] ~ [I I - 32] の繰り返し単位。好ましくは上記具体例 1 ~ 23 のうち R<sub>x</sub>が C F<sub>3</sub>のものである。
- 2) 前記一般式 (L c) 及び (V - 1) ~ (V - 5) に示すラクトン構造を有する繰り返し単位。具体的には前記 (I V - 1) ~ (I V - 16) の繰り返し単位および (I b - 1) ~ (I V - 11) の繰り返し単位。
- 3) 無水マレイン酸、ビニルエーテルまたはシアノ基を有するビニル化合物から由来される下記一般式 (X V) (X V I) (X V I I)、具体的には (C - 1) ~ (C - 15) に挙げられる繰り返し単位が挙げられる。これら他の繰り返し単位中にはフッ素原子を含んでいてもいなくてもよい。

#### 【0158】

## 【化 3 3】



## 【0159】

式中、 $R_{41}$ はアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基もしくはアリアル基を表す。

$R_{42}$ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

$A_5$ は単結合、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。

$R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{25}$ は同じでも異なってもよく、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有してもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。

$R_{24}$ は水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリアル基を表す。

$n$ は0又は1を表し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は0～4の整数を表す。

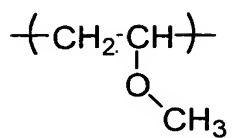
ここで、各置換基の例は、前記一般式(F A)～(F G)の置換基と同様のものがあげられる。

## 【0160】

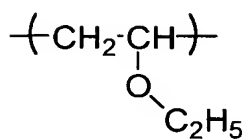
また一般式(XVI)～(XVII)で表される繰り返し構造単位の実例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【0161】

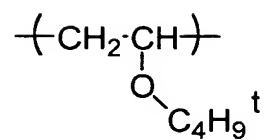
## 【化 3 4】



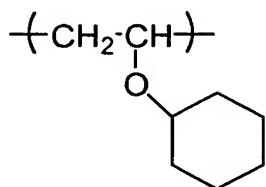
(C-1)



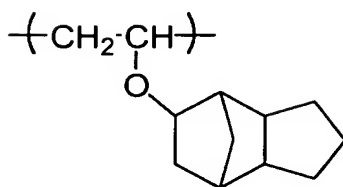
(C-2)



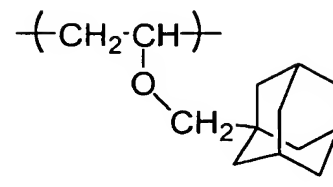
(C-3)



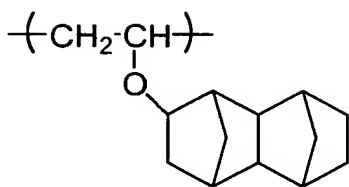
(C-4)



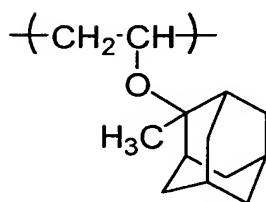
(C-5)



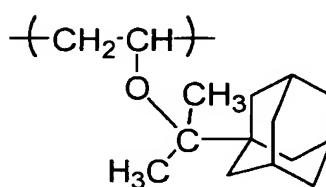
(C-6)



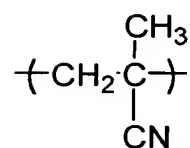
(C-7)



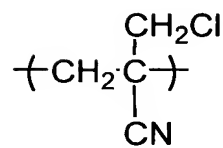
(C-8)



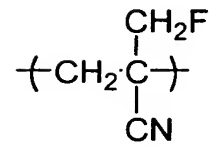
(C-9)



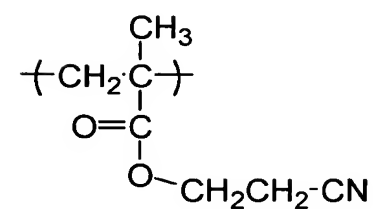
(C-10)



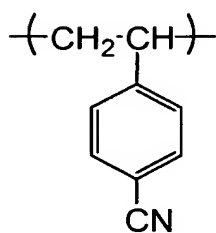
(C-11)



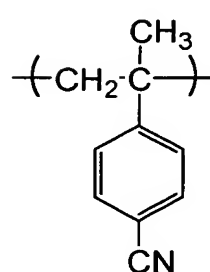
(C-12)



(C-13)



(C-14)



(C-15)

## 【0162】

一般式 (XV) ~ (XVII) で表される繰り返し単位等その他繰り返し単位の含量は、樹脂を構成する全繰り返し単位に対して、一般的に 0 ~ 70 モル%、好ましくは 10 ~ 60 モル%、更に好ましくは 20 ~ 50 モル% の範囲で使用される。

## 【0163】

B 成分としてのフッ素基含有樹脂は酸分解性基をいかなる繰り返し単位に含んでいてもよい。

酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位に対して、10 ~ 70 モル% が好ましく、より好ましくは 20 ~ 60 モル%、更に好ましくは 30 ~ 60 モル% である。

## 【0164】

フッ素基含有樹脂は、脂環炭化水素系酸分解性樹脂とはほぼ同様にラジカル重合によって合成することができる。

## 【0165】

B 成分の樹脂の重量平均分子量は、GPC 法によりポリスチレン換算値として、好ましくは 1,000 ~ 200,000 である。重量平均分子量が 1,000 未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000 を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

## 【0166】

本発明の感光性組成物において、B 成分の樹脂の組成物全体中の配合量は、全固形分中 40 ~ 97 質量% が好ましく、より好ましくは 60 ~ 96 質量% である。

## 【0167】

## 〔4〕 溶剤 (D 成分)

本発明の感光性組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤に溶解して用いる。

使用し得る有機溶剤としては、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチ

ルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。

#### 【0168】

本発明においては、エステル基、水酸基又はカルボニル基を有する溶剤が好ましく、エステル基を有する溶剤と水酸基及び／又はカルボニル基を有する溶剤との混合溶剤（好ましくは混合比95:5～40:60（質量比））が好ましい。これらの溶剤の総量は、全溶剤に対して80質量%以上であることが好ましい。

#### 【0169】

エステル基を有する溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、好ましくはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エトキシプロピオン酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトンが挙げられる。

水酸基を有する溶剤としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル等を挙げることができ、これらの内でプロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルが特に好ましい。

カルボニル基を有する溶剤としては、例えば、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、好ましくはシクロヘキサノン、2-ヘプタノンが挙げられる。

#### 【0170】

〔5〕性能調整剤（C成分）

本発明において性能調整剤とは、光酸発生剤（A成分）、樹脂（B成分）、溶剤（D成分）以外の感光性組成物を構成する成分のすべてを意味する。

例えば、塩基性化合物、界面活性剤、酸分解性溶解阻止化合物、溶解促進剤、可塑剤などが挙げられる。

### 【0171】

#### （C1）塩基性化合物

本発明の感光性組成物は、露光から加熱までの経時での性能変化の抑制、露光により発生した酸の拡散調整、感度調整の点で、塩基性化合物を含有することが好ましい。

好ましい構造として、下記式（A）～（E）で示される構造を挙げることができる。

### 【0172】

#### 【化35】



### 【0173】

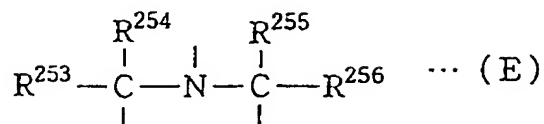
ここでR<sup>250</sup>、R<sup>251</sup>及びR<sup>252</sup>は、各々独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20アミノアルキル基、炭素数1～20のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここでR<sup>250</sup>とR<sup>251</sup>は互いに結合して環を形成してもよい。

また、これらはアルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでも良い。

### 【0174】



## 【化 3 6】



## 【0175】

(式中、R<sup>253</sup>、R<sup>254</sup>、R<sup>255</sup>及びR<sup>256</sup>は、各々独立に、炭素数1～6のアルキル基を示す)。

## 【0176】

好ましい化合物として、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラズリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルホリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン、置換もしくは未置換のピペリジンを挙げることができ、更に好ましい化合物として、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を挙げることができる。

## 【0177】

イミダゾール構造を有する化合物としてはイミダゾール、2、4、5-トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール等があげられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては1、4-ジアザビシクロ[2，2，2]オクタン、1、5-ジアザビシクロ[4，3，0]ノナ-5-エン、1、8-ジアザビシクロ[5，4，0]ウンデカ-7-エンなどがあげられる。オニウムヒドロキシド構造

を有する化合物としてはトリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、2-オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス（*t*-ブチルフェニル）スルホニウムヒドロキシド、ビス（*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフェニウムヒドロキシド、2-オキソプロピルチオフェニウムヒドロキシドなどがあげられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としてはオニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン-1-カルボキシレート、パーフロロアルキルカルボキシレート等があげられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、トリ（*n*-ブチル）アミン、トリ（*n*-オクチル）アミン等を挙げることができる。アニリン化合物としては、2, 6-ジイソプロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリス（メトキシエトキシエチル）アミン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体としては、N, N-ビス（ヒドロキシエチル）アニリン等を挙げることができる。

#### 【0178】

これらの塩基性化合物は、単独であるいは2種以上で用いられる。塩基性化合物の添加量は、感光性組成物の固形分を基準として、通常0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%である。0.001質量%未満では上記塩基性化合物の添加の効果が得られない場合があり、10質量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

また、塩基性化合物の添加量は、酸発生剤（A成分）の添加量に対し、好ましくは2～50質量%であり、より好ましくは3～30質量%、最も好ましくは5～20質量%である。

#### 【0179】

##### （C2）界面活性剤

本発明の感光性組成物は、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素

系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

本発明の感光性組成物がフッ素及び／又はシリコン系界面活性剤とを含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

これらのフッ素及び／又はシリコン系界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

#### 【0180】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることができる。フル

オロ脂肪族化合物は、特開 2002-90991 号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート及び／又は（ポリ（オキシアルキレン））メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ（オキシアルキレン）基としては、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基、ポリ（オキシブチレン）基などが挙げられ、また、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体）やポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体）基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体は 2 元共重合体ばかりでなく、異なる 2 種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる 2 種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）などを同時に共重合した 3 元系以上の共重合体でもよい。

例えば、市販の界面活性剤として、メガファック F 178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることができる。さらに、 $C_6F_{13}$ 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 $C_6F_{13}$ 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 $C_8F_{17}$ 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 $C_8F_{17}$ 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、などを挙げることができる。

#### 【0181】

フッ素及び／又はシリコン系界面活性剤の使用量は、感光性組成物全量（溶剤

を除く) に対して、好ましくは 0.0001~2 質量%、より好ましくは 0.001~1 質量%である。

### 【0182】

上記フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤を挙げることができる。

これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

### 【0183】

#### (C3) 溶解阻止化合物

酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量 3000 以下の溶解阻止化合物 (以下、「溶解阻止化合物」ともいう)

酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量 3000 以下の溶解阻止化合物としては、220nm 以下の透過性を低下させないため、Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996) に記載されている酸分解性基を含むコール酸誘導体の様な、酸分解性基を含有する脂環族又は脂肪酸化合物が好ましい。酸分解性基、脂環式構造としては、上記脂環炭化水素系酸分解性樹脂のところで説明したものと同様のものが挙げられる。

本発明の感光性組成物を KrF エキシマレーザーで露光するか、或いは電子線で照射する場合には、フェノール化合物のフェノール性水酸基を酸分解基で置換した構造を含有するものが好ましい。フェノール化合物としてはフェノール骨格を 1~9 個含有するものが好ましく、さらに好ましくは 2~6 個含有するものである。

本発明における溶解阻止化合物の分子量は、3000 以下であり、好ましくは 300~3000、更に好ましくは 500~2500 である。

### 【0184】

溶解阻止化合物の添加量は、感光性組成物の固形分に対し、好ましくは 3~5

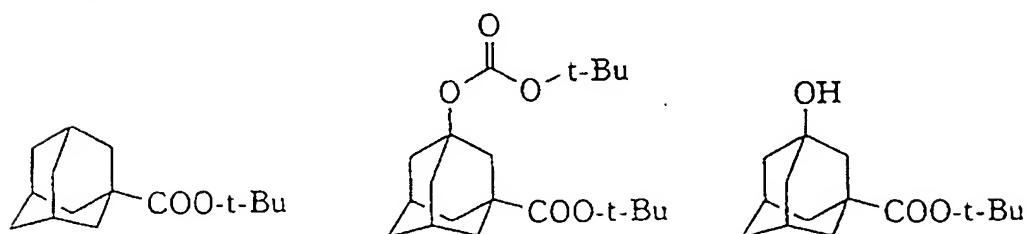
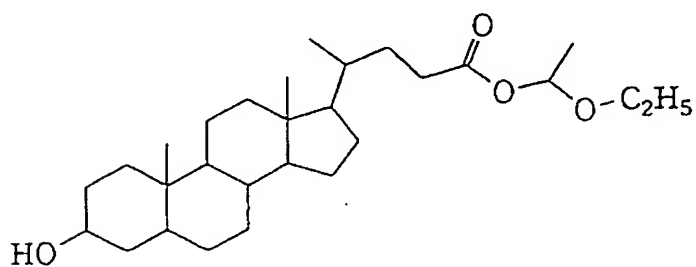
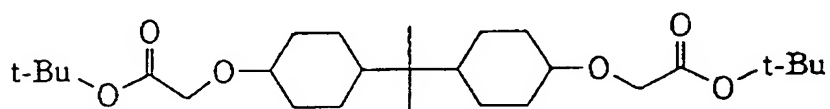
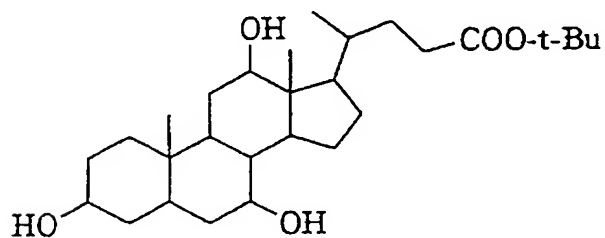
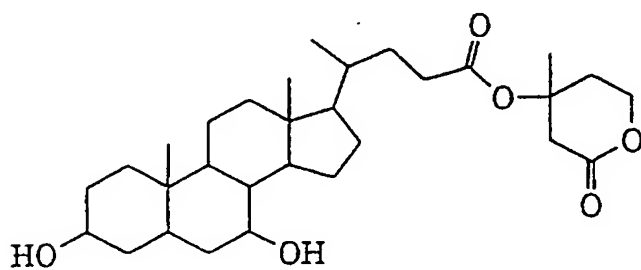
0 質量%であり、より好ましくは 5 ~ 40 質量%である。

【0185】

以下に溶解阻止化合物の具体例を示すが、これらに限定されない。

【0186】

【化37】



【0187】

#### (C4) 溶解促進剤

本発明で利用できる現像液に対する溶解促進剤は、フェノール性OH基を2個以上、又はカルボキシ基を1個以上有する分子量1,000以下の低分子化合物である。カルボキシ基を有する場合は脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。

これら溶解促進剤の好ましい添加量は、樹脂に対して2～50質量%であり、さらに好ましくは5～30質量%である。50質量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

#### 【0188】

このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号、特開平2-28531号、米国特許第4916210号、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物の具体例としてはコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸などのステロイド構造を有するカルボン酸誘導体、アダマンタンカルボン酸誘導体、アダマンタンジカルボン酸、シクロヘキサニカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

#### 【0189】

#### 〔6〕パターン形成方法

本発明の感光性組成物は、上記の成分を有機溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解し、次のように所定の支持体上に塗布して用いる。

例えば、感光性組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）、または、これらの基板上に反射防止膜を設置した支持体上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布する。

本発明においては、反射防止膜を設置した基板を用いることが好ましい。反射防止膜の膜厚は10～200nmが好ましく、20～150nmが更に好ましい。

塗布後、所定のマスクを通して活性光線を照射し、ベークを行い現像する。こ

のようにすると、良好なパターンを得ることができる。活性光線としては、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、X線、電子線等を挙げることができるが、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外光、具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等であり、ArFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザーが最も好ましい。尚、本発明に於いては、X線、電子線も活性光線に含めるものとする。

#### 【0190】

現像工程では、アルカリ現像液を次のように用いる。感光性組成物のアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

さらに、上記アルカリ現像液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%である。

アルカリ現像液のpHは、通常10.0～14.0である。

#### 【0191】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

#### 【0192】

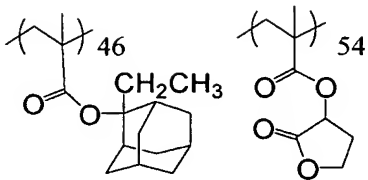
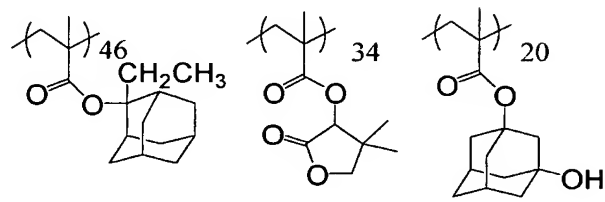
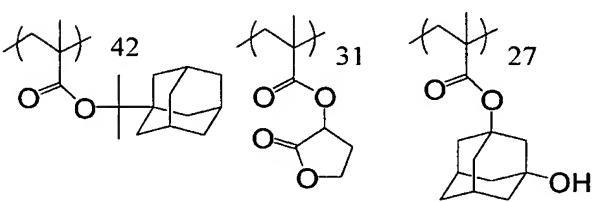
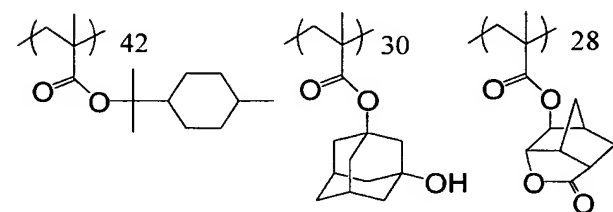
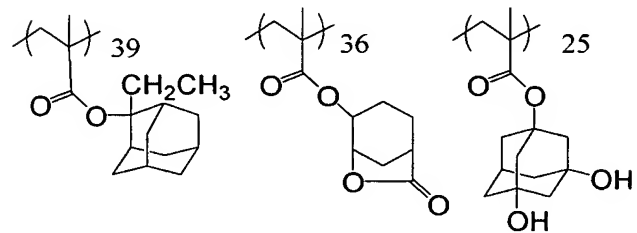
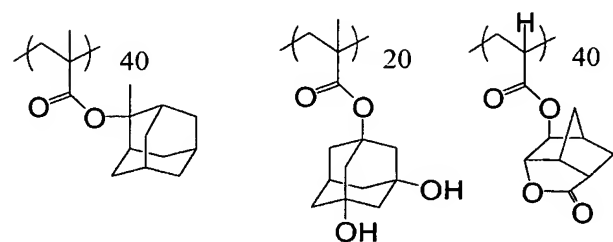
##### <樹脂>

以下、実施例で使用される樹脂（1）～（22）の構造及び分子量を示す。

#### 【0193】

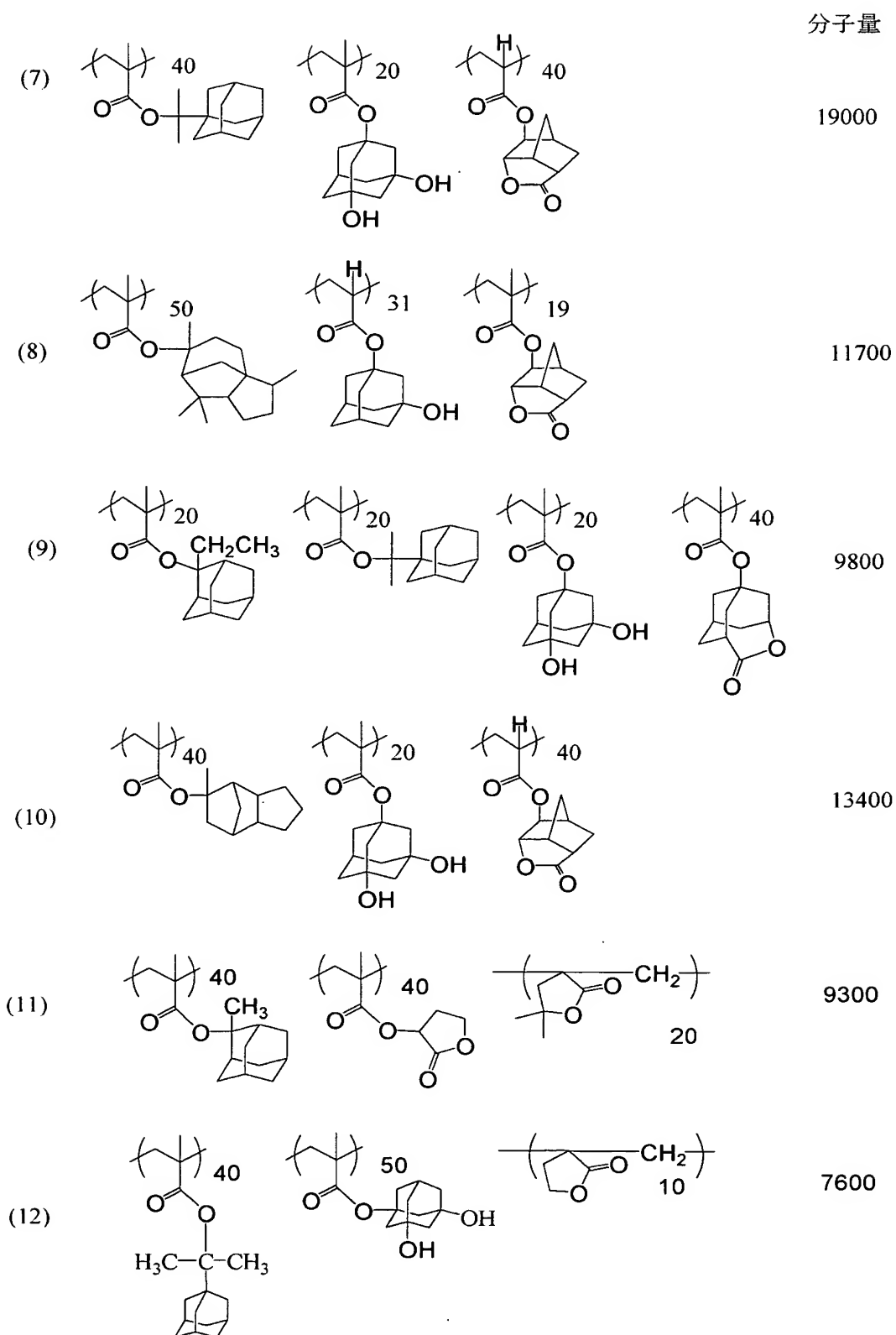


## 【化 38】

	分子量
(1) 	10700
(2) 	9400
(3) 	8300
(4) 	10300
(5) 	8900
(6) 	11300

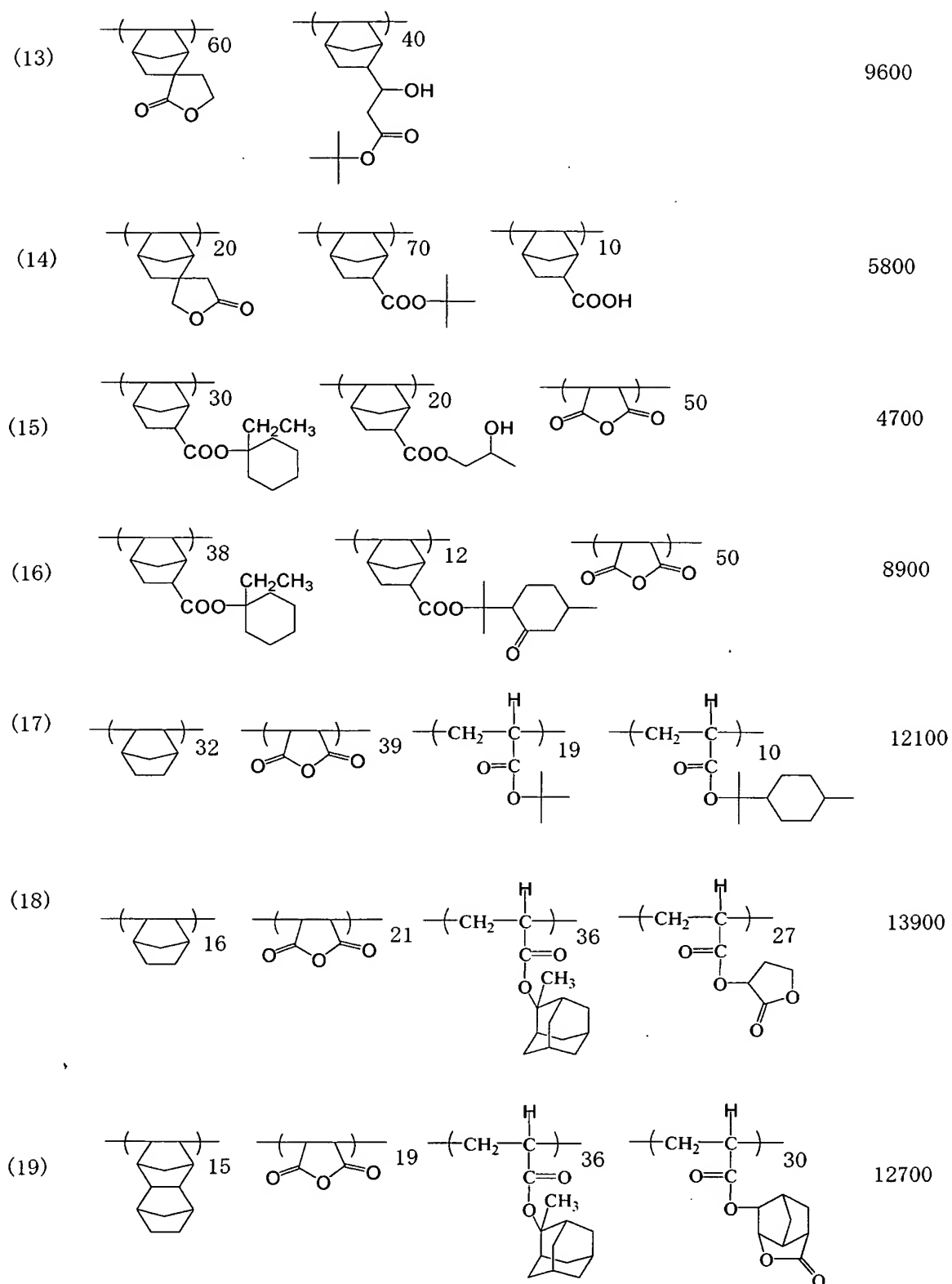
## 【0194】

【化 39】



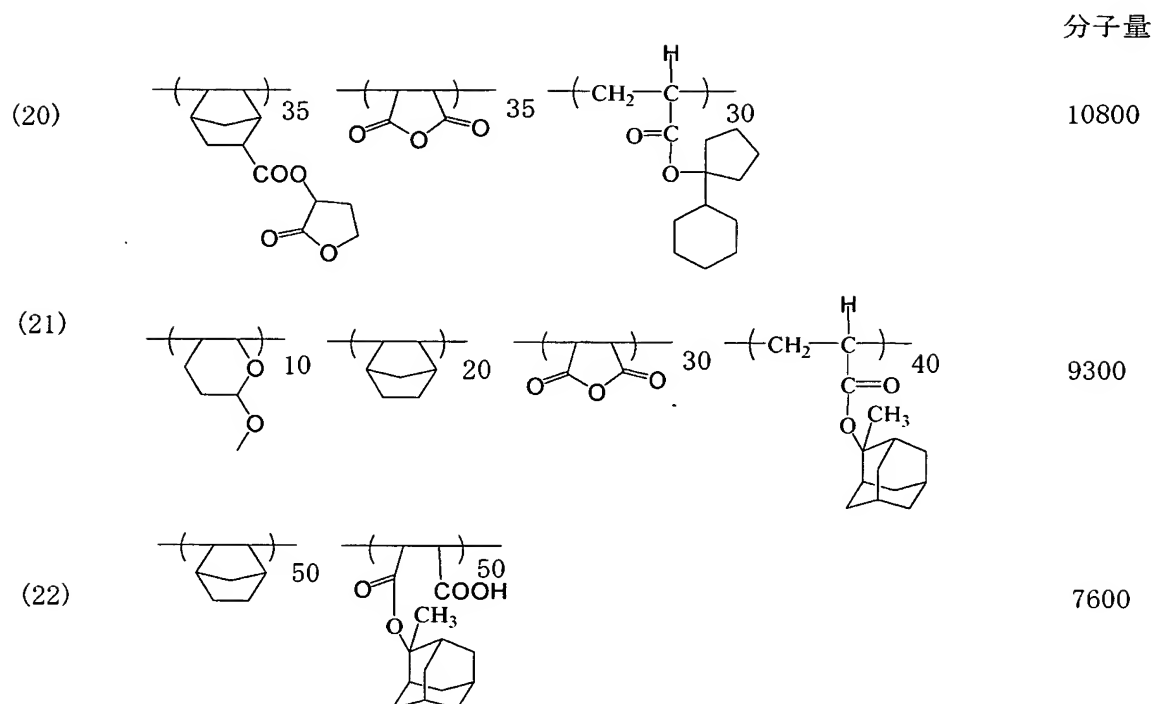
【0195】

## 【化 40】



## 【0196】

## 【化 4 1】



## 【0197】

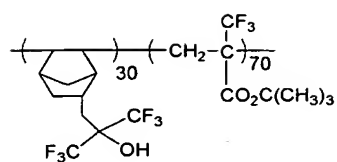
## &lt;フッ素基含有樹脂&gt;

以下、実施例で使用されるフッ素基含有樹脂（F I I - 1）～（F I I - 40）の構造を示す。

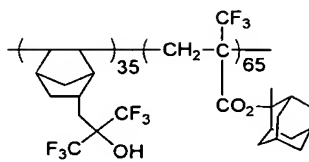
また、下記表 1～2 にフッ素基含有樹脂（F I I - 1）～（F I I - 40）の重量平均分子量等を示す。

## 【0198】

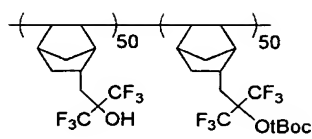
## 【化 4 2】



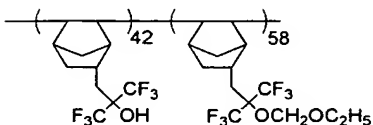
(FII-1)



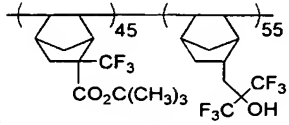
(FII-2)



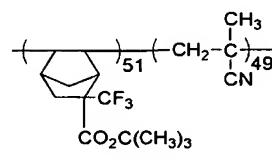
(FII-3)



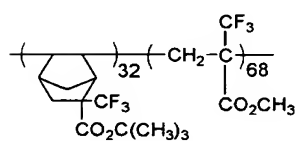
(FII-4)



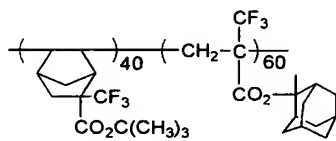
(FII-5)



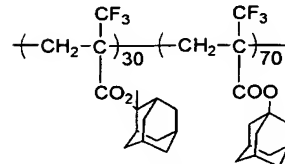
(FII-6)



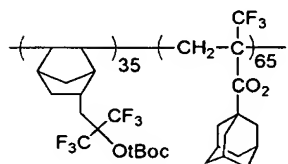
(FII-7)



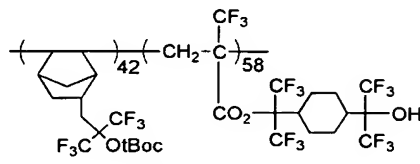
(FII-8)



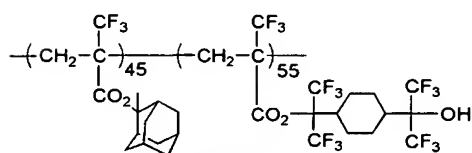
(FII-9)



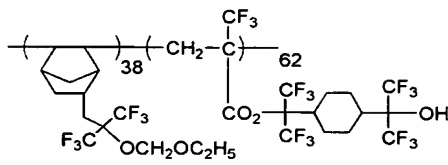
(FII-10)



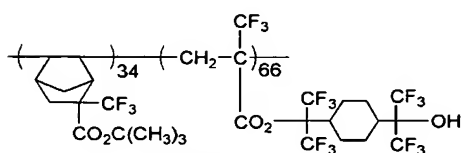
(FII-11)



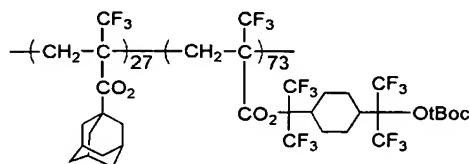
(FII-12)



(FII-13)



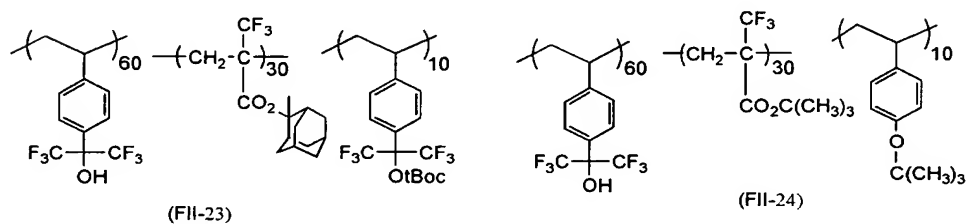
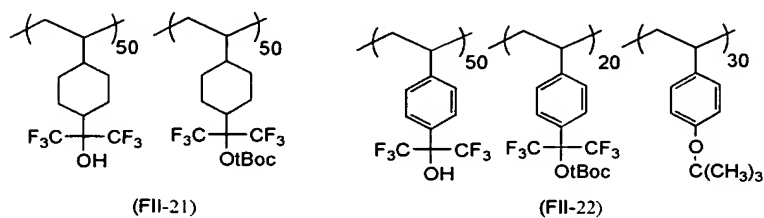
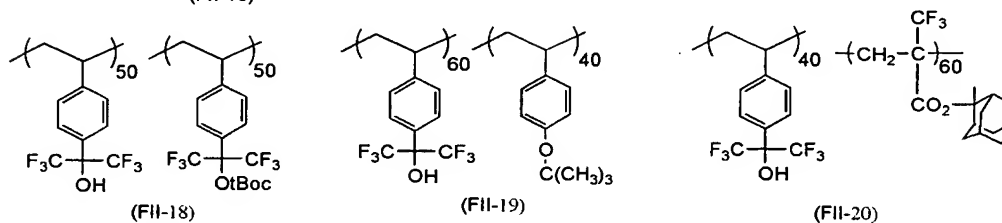
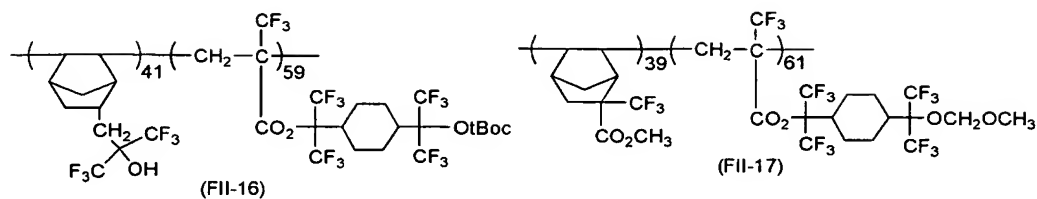
(FII-14)



(FII-15)

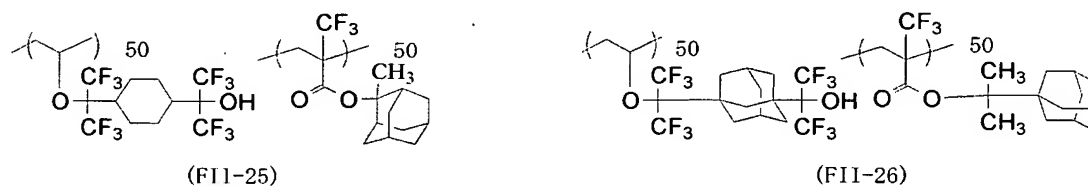
## 【0199】

## 【化 4 3】



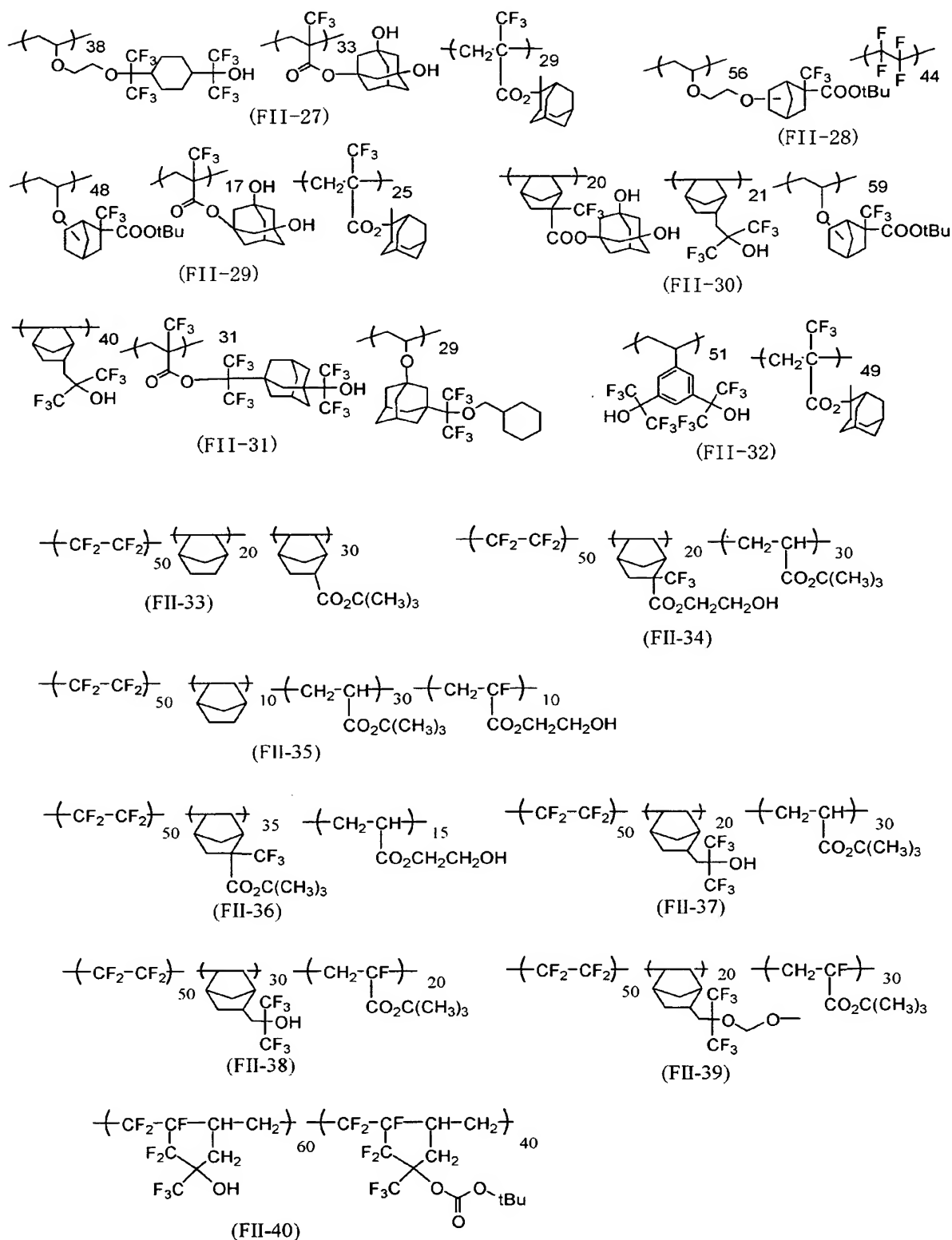
## 【0200】

## 【化 4 4】



## 【0201】

## 【化 4 5】



## 【0202】

【表 1】

樹脂	重量平均分子量 Mw	分散度	分子量 1000 以下の オリガマー含有率
(FII-1)	15200	1.45	5
(FII-2)	24000	1.75	8
(FII-3)	18200	1.85	7
(FII-4)	16500	1.46	6
(FII-5)	9500	1.58	8
(FII-6)	19500	2.02	8
(FII-7)	6500	1.85	7
(FII-8)	28400	1.68	9
(FII-9)	28600	1.44	5
(FII-10)	12800	1.65	8
(FII-11)	16800	1.68	9
(FII-12)	28400	1.58	6
(FII-13)	19800	1.69	8
(FII-14)	8700	1.95	8
(FII-15)	15200	1.46	7
(FII-16)	19500	1.65	4
(FII-17)	16900	1.42	8
(FII-18)	15900	1.85	9
(FII-19)	15000	1.55	4
(FII-20)	12500	1.88	8
(FII-21)	25000	1.68	9
(FII-22)	16000	1.54	7
(FII-23)	14600	1.95	5
(FII-24)	17500	1.48	5
(FII-25)	16500	1.52	6
(FII-26)	14600	1.63	5

【0203】



【表 2】

樹脂	重量平均分子量 Mw	分散度
(F I I - 2 7)	8300	1.55
(F I I - 2 8)	8300	1.62
(F I I - 2 9)	8000	1.52
(F I I - 3 0)	9200	1.71
(F I I - 3 1)	10200	1.47
(F I I - 3 2)	7900	1.35
(F I I - 3 3)	6800	1.60
(F I I - 3 4)	7400	1.59
(F I I - 3 5)	8300	1.70
(F I I - 3 6)	4800	1.55
(F I I - 3 7)	4700	1.51
(F I I - 3 8)	6400	1.69
(F I I - 3 9)	9600	1.70
(F I I - 4 0)	4600	1.68

## 【0204】

実施例 1 ～ 14 及び比較例 1 及び 2

＜レジスト調製＞

下記表 3 に示す成分を溶剤に溶解させ溶液を調製し、これを 0.1  $\mu$ m のポリテトラフルオロエチレンフィルターまたはポリエチレンフィルターでろ過してポジ型レジスト溶液を調製した。調製したポジ型レジスト溶液を下記の方法で評価し、結果を表 4 に示した。

## 【0205】

【表 3】

実施例	A 成分 (g)	B 成分	C 成分(g)			D 成分 (g)
			塩基性 化合物(g)	界面活性 剤(0.03g)	溶解阻 止剤(g)	
1	z38(0.45)	(1)10g	DIA(0.05)	W-1		A1(130)
2	z6(0.3) z21(0.6)	(2) 7g (11)3g	TPI(0.04)	W-1		A1(80) B2(40)
3	z15(0.3) z40(0.5)	(3)10g	TOA(0.04)	W-2		A1(125) A3(5)
4	z38(0.2) z52(0.4)	(4) 5g (12)5g	HEP(0.06)	W-2		A1(100) B3(40)
5	z54(1)	(5) 5g (17)5g	DBN(0.03)	W-3		A1(110) B2(40)
6	z44(0.8)	(6)10g	DIA(0.04) PEA(0.04)	W-1		A1(80) B1(70)
7	z14(0.2) z51(0.4)	(7) 7g (16)3g	TPA(0.04)	W-2		A1(90) B2(60)
8	z46(0.5) z34(0.2)	(13)2g (10)8g	TPSA(0.1)	W-4		A1(70) B2(40)
9	z13(0.3) z27(0.3)	(14)8g (9) 2g	TBAH(0.03)	W-1		A1(80) B2(30)
10	z1(0.3) z37(0.5)	(15)6g (19)4g	TMEA(0.05)	W-4		A1(80) B1(70)
11	z49(0.7)	(18)10g	HAP(0.05)	W-1		A1(150)
12	z18(0.4) z31(0.5)	(20)5g (8) 5g	DBN(0.04)	W-2	LCD(1)	A2(70) B4(80)
13	z38(0.15) z41(0.5)	(21)10g	DIA(0.01) PEA(0.01)	W-1		A1(100) B2(60)
14	z5(0.2) z38(0.25)	(22)10g (6) 3g	PEA(0.05)	W-1		A1(100) B1(70)
比較例						
1	z38(0.1)	(1)10g	DIA(0.05)	W-1		A1(130)
2	z38(0.2)	(1)10g	DIA(0.05)	W-1		A1(130)

## 【0206】

以下、各表における略号は次の通りである。

DBN; 1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナ-5-エン

TPI; 2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール

TPSA; トリフェニルスルホニウムアセテート

HEP; N-ヒドロキシエチルピペリジン

DIA; 2, 6-ジイソプロピルアニリン

DCMA; ジシクロヘキシルメチルアミン

TPA; トリペンチルアミン

TOA; トリ-n-オクチルアミン

HAP; ヒドロキシアニチピリン

TBAH; テトラブチルアンモニウムヒドロキシド

TMEA; トリス (メトキシエトキシエチル) アミン

PEA; N-フェニルジエタノールアミン

【0207】

W-1; メガファック F176 (大日本インキ化学工業 (株) 製) (フッ素系)

W-2; メガファック R08 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

(フッ素及びシリコン系)

W-3; ポリシロキサンポリマー KP-341 (信越化学工業 (株) 製)

(シリコン系)

W-4; トロイゾル S-366 (トロイケミカル (株) 製)

【0208】

A1; プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

A2; エトキシプロピオン酸エチル

A3;  $\gamma$ -ブチロラクトン

B1; プロピレングリコールモノメチルエーテル

B2; シクロヘキサノン

B3; 2-ヘプタノン

B4; 乳酸エチル

【0209】

LCB; リトコール酸 t-ブチル

尚、各表に於いて樹脂又は溶剤を複数使用した場合の比は質量比である。

【0210】

<レジスト評価>

スピンコーターにてヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上にブルーワーサイエンス社製反射防止膜 DUV-42 を 600 オングストローム均一に塗布し、100℃で90秒間ホットプレート上で乾燥した後、190℃で240秒間加熱乾燥を行った。その後、各ポジ型レジスト溶液をスピンコーターで塗布し120℃で90秒乾燥を行い0.2  $\mu$ m のレジスト膜を形成させた。

このレジスト膜に対し、マスクを通して ArF エキシマレーザーステッパー (ISI 社製 NA=0.6) で露光し、露光後直ぐに120℃で90秒間ホット

プレート上で加熱した。さらに2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃で60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥し、ラインパターンを得た。

### 【0211】

〔プロファイル〕

0.15  $\mu\text{m}$ の1/1ラインアンドスペースのラインのプロファイルを走査型顕微鏡で観察し、矩形なプロファイルを○、僅かなテーパー形状や少し裾引き形状のプロファイルを△、完全なテーパー形状や完全な裾引き形状のプロファイルを×と評価した。

### 【0212】

〔PEB温度依存性〕

初めにBrewer Science社製ARC-29A-8をスピンコーターを利用してシリコンウエハー上に78 nm塗布、乾燥した後、その上に得られたポジ型感光性組成物を塗布し、120℃で90秒間乾燥、200 nmのポジ型レジスト膜を作製し、それにArFエキシマレーザー（波長193 nm、NA=0.6のISI社製ArFステッパー）で露光し、露光後すぐに120℃で90秒加熱を行い、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。

このようにして得られたシリコンウエハーのレジストパターンをSEMで観察し、レジストを下記のように評価した。

マスクサイズ180 nmの孤立コンタクトホールを130 nmに再現する露光量にて、マスクサイズ180 nmの孤立コンタクトホールパターンの露光を行い、後加熱温度120℃においてマスクサイズ180 nmの孤立コンタクトホール130 nmに再現する露光量を最適露光量とし、次に最適露光量で露光を行った後に、後加熱温度に対して、+2℃及び-2℃（122℃、118℃）の2つの温度で後加熱を行い、各々得られたコンタクトホールパターンを測長し、それらの径 $L_1$ 及び $L_2$ を求めた。PEB温度依存性をPEB温度変化1℃あたりの径の変動と定義し、下記の式により算出した。

$$\text{PEB温度依存性 (nm/℃)} = |L_1 - L_2| / 4$$

## 【0213】

【表4】

実施例	式(1)の値	式(2)の値	式(3)の値	プロファイル	PEB 温度依存性 (nm/°C)
1	0.0753	0.1890	0.0473	○	2.2
2	0.0838	0.1641	0.0820	○	5.0
3	0.0772	0.2024	0.0736	○	3.8
4	0.0712	0.1676	0.0605	○	4.6
5	0.0687	0.0904	0.0904	○	3.1
6	0.0681	0.1551	0.0776	○	2.9
7	0.0759	0.1500	0.0562	○	4.3
8	0.0896	0.1477	0.0646	○	3.5
9	0.0883	0.1407	0.0563	○	2.7
10	0.0676	0.2022	0.0735	○	4.2
11	0.0670	0.1299	0.0649	○	3.4
12	0.0843	0.1420	0.0752	○	2.1
13	0.0630	0.1209	0.0651	○	4.5
14	0.0583	0.1899	0.0427	○	3.7
比較例					
1	0.0726	0.0393	0.0098	×	12.3
2	0.0739	0.1156	0.0289	△	9.0

## 【0214】

表4より、実施例1～14のポジ型感光性組成物は、パターンプロファイルが優れており、PEB温度依存性が小さいことが明らかである。

## 【0215】

実施例15～34及び比較例3及び4（F<sub>2</sub>エキシマレーザー露光）

＜レジスト調製＞

下記表5に示した成分を溶剤に溶解させ、これを0.1μmのポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過してポジ型レジスト溶液を調製した。

## 【0216】

＜レジスト評価＞

スピンコーターにより各ポジ型レジスト溶液をヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハーに塗布し、120℃で90秒間、真空密着型ホットプレートで加熱乾燥して膜厚100nmのレジスト膜を得た。

得られたレジスト膜に対し、157nmのレーザー露光・溶解挙動解析装置V

UVES-4500 (リソテックジャパン社製) を用いて露光し、露光後直ぐに 120℃ で 90 秒間ホットプレートで加熱した。2. 38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 60 秒間現像し、純水でリンスし、サンプルウェハーを得た。これらについて大パターンが解像する露光量 (感度) D1 を求めた。また、露光後直ぐに 125℃ で 90 秒間加熱した以外は同様の操作を行って大パターンが解像する露光量 (感度) D2 を求めた。以下の式により後加熱温度 (PEB 温度) 変化による感度変動率を求めた。絶対値が小さいほど後加熱温度変化による性能変化が小さい。

$$\text{感度変動率} = \frac{(D1 - D2)}{D1} \times 100$$

【0217】

【表 5】

実施例	A 成分 (g)	B 成分 (g)	C 成分(g)		D 成分 (g)
			塩基性 化合物(g)	界面活性 剤(0.03g)	
15	z38(0.5)	FII-1(10)	DIA(0.05)	W-1	A1(130)
16	z6 (0.3) z21(0.6)	FII-2(10)	TPI(0.04)	W-1	A1(80) B2(40)
17	z15(0.4) z40(0.5)	FII-8(8) FII-33(2)	TOA(0.04)	W-2	A1(125) A3(5)
18	z38(0.4) z52(0.4)	FII-11(4) FII-34(6)	HEP(0.06)	W-2	A1(100) B3(40)
19	z54(1.3)	FII-12(3) FII-35(7)	DBN(0.05)	W-3	A1(110) B2(40)
20	z44(0.8)	FII-13(10)	DIA(0.04) PEA(0.04)	W-1	A1(80) B1(70)
21	z14(0.4) z51(0.4)	FII-14(9) FII-39(1)	TPA(0.04)	W-2	A1(90) B2(60)
22	z46(0.5) z34(0.3)	FII-16(10)	TPSA(0.1)	W-4	A1(70) B2(40)
23	z13(0.4) z27(0.5)	FII-18(5) FII-1(5)	TBAH(0.03)	W-1	A1(80) B2(30)
24	z1(0.4) z37(0.5)	FII-20(5) FII-5(5)	TMEA(0.05)	W-4	A1(80) B1(70)
25	z49(0.7)	FII-27(5) FII-32(5)	HAP(0.05)	W-1	A1(150)
26	z18(0.4) z31(0.5)	FII-28(5) FII-27(5)	DBN(0.04)	W-2	A2(70) B4(80)
27	z38(0.4) z41(0.5)	FII-29(8) FII-3(2)	DIA(0.01) PEA(0.01)	W-1	A1(100) B2(60)
28	z5(0.4) z38(0.4)	FII-30(5) FII-31(5)	PEA(0.05)	W-1	A1(100) B1(70)
29	z6(0.3) z21(0.6)	FII-38(10)	TPI(0.04)	W-1	A1(80) B2(40)
30	z15(0.3) z40(0.5)	FII-40 FII-1(5)	TOA(0.04)	W-2	A1(125) A3(5)
31	z38(0.4) z52(0.4)	FII-19(3) FII-28(7)	HEP(0.06)	W-2	A1(100) B3(40)
32	z54(1)	FII-11(5) FII-3(5)	DBN(0.03)	W-3	A1(110) B2(40)
33	z44(0.9)	FII-32(4) FII-30(6)	DIA(0.04) PEA(0.04)	W-1	A1(80) B1(70)
34	z14(0.5) z51(0.4)	FII-5(7) FII-28(3)	TPA(0.04)	W-2	A1(90) B2(60)
比較例					
3	z38(0.1)	FII-1(10)	DIA(0.05)	W-1	A1(130)
4	z38(0.2)	FII-2(10)	DIA(0.05)	W-1	A1(130)

【0218】

【表 6】

実施例	式(1)の値	式(2)の値	式(3)の値	感動変動率
15	0.0753	0.1890	0.0473	2.8
16	0.0838	0.1641	0.0820	2.2
17	0.0778	0.2370	0.0820	3.9
18	0.0722	0.2204	0.0735	4.8
19	0.0705	0.1142	0.1142	2.6
20	0.0681	0.1551	0.0776	3.4
21	0.0772	0.2208	0.0736	4.5
22	0.0904	0.1738	0.0732	4.6
23	0.0906	0.1916	0.0821	3.2
24	0.0682	0.2368	0.0820	2.5
25	0.0670	0.1299	0.0649	4.7
26	0.0778	0.1550	0.0820	3.5
27	0.0641	0.1918	0.0822	2.1
28	0.0602	0.3309	0.0735	4.4
29	0.0838	0.1641	0.0820	3.8
30	0.0772	0.2024	0.0736	2.9
31	0.0722	0.2204	0.0735	3.3
32	0.0687	0.0904	0.0904	4.1
33	0.0684	0.1635	0.0817	2.4
34	0.0778	0.2552	0.0820	3.1
比較例				
3	0.0726	0.0393	0.0098	13.2
4	0.0739	0.1156	0.0289	10.3

## 【0219】

表 6 より、実施例 15～34 のポジ型感光性組成物は、PEB 温度による感度変動率が小さいことが明らかである。

## 【0220】

尚、上記実施例では、活性光線として、ArF エキシマレーザー光、F<sub>2</sub> エキシマレーザー光を使用しているが、KrF エキシマレーザー光、電子線による露光の場合も同様の結果が得られた。

また、本発明の感光性組成物は、EUV 光についても同様の効果を発揮するものと考えられる。

## 【0221】

## 【発明の効果】

本発明により、プロファイルが優れ、PEB 温度依存性が小さい感光性組成物



を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、良好なプロファイルを示し、露光後加熱（PEB）依存性が小さい感光性組成物を提供する。

【解決手段】 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物（A成分）の含有量：a質量部、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂（B成分）の含有量：b質量部、性能調整剤（C成分）の含有量：c質量部、及び、溶剤（D成分）の含有量：d質量部の関係が、以下の式（1）を満足し、式（2）及び（3）の少なくともいずれかを満足する感光性組成物。尚、cは0であってもよい。

$$(a+b+c)/(a+b+c+d)=0.03\sim0.10 \quad (1)$$

$$[(A成分の分子中の芳香環数+1)\times a]/(a+b+c) \\ =0.05\sim0.80 \quad (2)$$

$$a/(a+b+c)=0.03\sim0.20 \quad (3)$$

【選択図】 なし

特願 2003-070105

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社